

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**FAKULTA STROJNÍ**

**Katedra materiálů**



**DEPOZICE SPECIÁLNÍCH FUNKČNÍCH VRSTEV A JEJICH  
TESTOVÁNÍ**

disertační práce

Ing. Marta Horáková

Liberec 2009

**TECHNICAL UNIVERSITY IN LIBEREC**  
**FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING**

**Department of Material Science**



**DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF THE SPECIAL  
THIN FILMS**

disseration thesis

Ing. Marta Horáková

Liberec 2009

FAKULTA STROJNÍ

OBOR 3911V011

MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ

**DEPOZICE SPECIÁLNÍCH FUNKČNÍCH VRSTEV A JEJICH  
TESTOVÁNÍ**

ŘEŠITEL: Ing. Marta Horáková

ŠKOLITEL: Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

Rozsah práce

Počet stran: 101

Počet obrázků: 53

Počet grafů: 13

Počet tabulek: 8

## Prohlášení

Prohlašuji, že doktorskou práci na téma „Depozice speciálních funkčních vrstev a jejich testování“ jsem vypracovala samostatně s vyznačením všech pramenů a spoluautorství. Použitou literaturu a podkladové materiály uvádím v příloženém seznamu literatury. Souhlasím se zveřejněním disertační práce dle zákona č. 111/1998 Sb., ve znění pozdějších předpisů. Byla jsem seznámena s tím, že na moji práci se vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, ve znění pozdějších předpisů.

V Liberci dne

.....  
podpis



# Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému školiteli Prof. RNDr. Petrovi Špatenkovi, CSc. za trpělivost, odborné vedení, podnětné rady a vstřícný a přátelský přístup.

Mé poděkování patří Dr. Nicolasovi Martinovi z ENSMM v Besanconu ve Francii za skvělé vedení během mé stáže va Francii a tomu, že umožnil provést řadu zajímavých experimentů v laboratořích FEMTO-ST.

Mé poděkování také patří dalším lidem za odbornou spolupráci, jejich neocenitelné rady i připomínky, především pak Ericovi Aubrymu PhD., Ing. Alešovi Kolouchovi PhD., Ing. Janě Müllerové, týmu v laboratořích École des Mines de Nancy, RNDr. Anně Mackové PhD., Ing. Janě Nebesářové CSc., RNDr. Marianě Klementové, Ing. Janovi Drahokoupilovi za provedené analýzy.

Můj veliký dík patří celé mé rodině za podporu a lásku, kterou mi věnují a věnovali i v náročných chvílích během celého studia.

Poděkování patří také Ministerstvu školství České republiky za finanční podporu grantu FRVŠ č.2522/2007 a projektu MŠMT 1M0577.

# Anotace

Cílem disertační práce bylo vytvoření fotokatalyticky aktivních  $\text{TiO}_x$  vrstev za nízkých depozičních teplot. V rámci disertační práce byla nanášena řada  $\text{TiO}_x$  vrstev DC reaktivním magnetronovým naprašováním a in situ dopována ušlechtilými kovy – stříbrem, zlatem a mědí. Vrstvy byly deponovány se systematickou změnou napájení na targetu z ušlechtilého kovu. Fotokatalytická aktivita byla testována pomocí rozkladu organického barviva Acid Orange 7. Dále byla testována hydrofilita dopovaných vrstev, chemické složení (RBS), krystalová struktura (XRD, TEM), morfologie povrchu (SEM) a optické vlastnosti vrstev (UV/VIS spektrofotometrie). Byla studována souvislost mezi depozičním parametrem, charakteristikou vrstev a jejími fotokatalytickými vlastnostmi. Fotokatalytická aktivita a hydrofilita byly testovány také u vrstev vytvořených metodou PECVD. Byla studována souvislost mezi těmito vlastnostmi a depozičními parametry, které byly během procesu nanášení  $\text{TiO}_x$  vrstev systematicky měněny (teplota depozice, předpětí, tlak, průtok pracovního plynu). Dílčí výsledky a závěry byly publikovány a prezentovány v pracích, jejichž přehled je uveden na závěr mé disertační práce v uvedeném seznamu publikací.

**Klíčová slova:** fotokatalytická aktivita, hydrofilita, oxid titanu ( $\text{TiO}_x$ ), DC reaktivní magnetronové naprašování, plazmochemická depozice z plynné fáze (PECVD), dopování

# Summary

The aim of this dissertation thesis is deposition of photocatalytic active  $\text{TiO}_x$  thin films using low deposition temperature. During my experiments the series of  $\text{TiO}_x$  layers were deposited by DC reactive magnetron sputtering. Thin films were in situ doped by noble metals – gold, copper and silver. The layers were deposited with systematic change of the current on target from noble metal. Photocatalytic activity was tested by decomposition of organic dye solution Acid Orange 7. The hydrophilicity, chemical composition (RBS), crystalline structure (XRD, TEM), morphology (SEM) and optical properties (UV/VIS spectrophotometry) of the doped  $\text{TiO}_x$  films were analyzed. A summarization of relations between doped films properties, deposition parameters and photocatalytic activity was made.

Photocatalytic activity and hydrophilicity were tested also on the  $\text{TiO}_x$  thin films deposited by PECVD. The influence of the deposition parameters (temperature, pressure, bias, working gas flow) on the hydrophilicity and photocatalytic activity and their correlation were studied.

Part of the results and experiments were presented in journals and conferences listed at the end of the dissertation thesis.

**Key words:** photocatalytic activity, hydrophilicity, titanium oxide ( $\text{TiO}_x$ ), DC reactive magnetron sputtering, plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD), doping

# Seznam zkratek

A	Absorbance
Ag	Stříbro
Ag <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Oxid stříbra
AO7	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S (4-((2-hydroxy-1-naftyl)azo) benzensulfonan sodný); Acid orange 7
Au	Zlato
Å	Ångström, angstrom, jednotka délky rovna 1·10 <sup>-10</sup> m
Cu	Měď
CVD	Chemical Vapour Deposition – chemická depozice z plynné fáze
DC	Stejnoseměrný proud
Degussa P25	Komerční práškový fotokatalytický titanoxidový materiál (složení – 80% anatázu a 20% rutilu)
EDS	Energy Dispersive Spectrometry – energiově disperzní spektrometrie
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis – analýza pružně odražených částic
HF	Vysokofrekvenční
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition – plazmochemická depozice z plynné fáze
PVD	Physical Vapour Deposition – fyzikální depozice z plynné fáze
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy – Rutherfordova spektroskopie
RF	Radiofrekvenční
RTG	Rentgenové záření (cca 0,001-10) nm
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
T	Transmitance
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TTIP	Titanium IV isopropoxid
UV	Ultrafialové záření (10 – 400 nm)
UV-A	Ultrafialové záření typu A (320 – 400 nm)
UV/VIS	Ultraviolet-visible spectroscopy – Spektrofotometrie s využitím UV a VIS záření (190–920) nm
VIS	Viditelné záření; viditelná oblast spektra (400 – 780) nm
XRD	X-ray Diffraction Spectroscopy – Rentgenová difraktografie

$\bullet\text{OH}$	Hydroxylové radikály
$\bullet\text{O}_2^-$	Superoxidové anionty
$\text{TiO}_2$	Oxid titaničitý, titanoxid
$\text{TiO}_x$	Oxid titanu
$c$	Rychlost světla [ $\text{m.s}^{-1}$ ]
$E_t$	Prahová energie fotonu [J]
$h$	Planckova konstanta [ $\text{J.s}^{-1}$ ]
$k_{\text{CT}}$	Četnost přenosů náboje
$k_{\text{R}}$	Četnost rekombinací elektron – díra (objemových i povrchových)
$\phi$	Kvantový výtěžek
$\lambda$	Vlnová délka [m], [nm]
$\nu$	Frekvence fotonu [ $\text{s}^{-1}$ ]
$\nu_t$	Prahová frekvence fotonu [ $\text{s}^{-1}$ ]

# Obsah:

<b>1</b>	<b>ÚVOD .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>FOTOKATALÝZA .....</b>	<b>15</b>
2.1.1	Fotoindukované procesy .....	15
2.1.1.1	Princip fotokatalýzy .....	15
2.1.1.1.1	Procesy fotoexcitace a rekombinace elektronů na polovodiči .....	16
2.1.1.1.2	Přenosy elektronů na povrchu fotokatalyzátoru .....	18
2.1.1.2	Kinetika fotokatalytických reakcí .....	20
2.1.2	Efektivita fotokatalytických procesů .....	22
2.1.2.1	Strukturní a morfologické aspekty ovlivňující efektivitu fotokatalýzy .....	22
2.1.2.2	Zvyšování efektivity fotokatalytických procesů .....	25
2.1.2.2.1	Elektronové pasti .....	25
2.1.2.2.2	Ohýbání energetických pásů .....	26
2.1.2.2.3	Shottkyho bariéra .....	27
2.1.2.3	Technologie zvyšování efektivity fotokatalytických reakcí .....	30
2.1.2.3.1	Dopování .....	30
2.1.2.3.2	Modifikace povrchu fotokatalyzátoru kovy .....	31
2.1.2.3.3	Polovodičové kompozity .....	32
<b>2.2</b>	<b>FOTOKATALYTICKY AKTIVNÍ MATERIÁLY .....</b>	<b>33</b>
2.2.1	Polovodiče .....	34
2.2.2	Oxid titaničitý $\text{TiO}_2$ .....	36
2.2.2.1	Krystalová struktura $\text{TiO}_2$ .....	37
2.2.2.2	Vlastnosti $\text{TiO}_2$ .....	38
2.2.2.3	Fotokatalýza na oxidu titaničitém .....	39
2.2.2.4	Hydrofilita a superhydrofilita .....	40
<b>3</b>	<b>CÍLE PRÁCE .....</b>	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1</b>	<b>VRSTVY <math>\text{TiO}_x</math> PŘIPRAVENÉ METODOU PVD A DOPOVANÉ UŠLECHTILÝMI KOVY .....</b>	<b>42</b>
4.1.1	Depozice vrstev metodou PVD .....	42
4.1.1.1	Depoziční podmínky .....	44

4.1.2	Testování fotokatalytických vlastností.....	45
4.1.2.1	Výběr vhodné modelové látky pro fotokatalytický rozklad.....	45
4.1.2.2	Metodika měření fotokatalytické aktivity .....	46
4.1.3	Charakteristika chemického složení, morfologie a struktury vrstev .....	49
4.1.3.1	Rentgenová difrakce (XRD).....	49
4.1.3.2	Ruthefordova spektroskopie (RBS) .....	50
4.1.3.3	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	51
4.1.3.4	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) .....	52
4.1.3.5	UV/VIS spektrofotometrie .....	52
4.1.3.6	Optická profilometrie .....	54
<b>5</b>	<b>EXPERIMENT, DOSAŽENÉ VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>55</b>
<b>5.1</b>	<b>VLASTNOSTI A CHARAKTERISTIKA VRSTEV <math>\text{TiO}_x</math> PŘIPRAVENÝCH METODOU PVD A DOPOVANÝCH UŠLECHTILÝMI KOVY .....</b>	<b>55</b>
5.1.1	Vliv napájení Ag, Au a Cu targetu na fotokatalytickou aktivitu vrstev .....	55
5.1.2	Optické vlastnosti vrstev .....	56
5.1.3	Chemické složení vrstev.....	60
5.1.4	Krystalová struktura a morfologie vrstev .....	62
5.1.4.1	Rentgenová difrakce (XRD).....	62
5.1.4.2	Analýza SEM .....	63
5.1.4.3	Analýza TEM .....	67
5.1.5	Tepelná úprava $\text{TiO}_x/\text{Ag}$ vrstev.....	71
5.1.6	Hydrofilita $\text{TiO}_x/\text{Ag}$ vrstev.....	74
5.1.7	Fotokatalytická aktivita $\text{TiO}_x$ vrstev dopovaných Ag.....	76
<b>5.2</b>	<b>VRSTVY <math>\text{TiO}_x</math> PŘIPRAVENÉ METODOU PECVD .....</b>	<b>79</b>
5.2.1	Depozice vrstev metodou PECVD .....	79
5.2.2	Metodika testování fotokatalytické aktivity .....	80
5.2.3	Hydrofilita a fotokatalytická aktivita $\text{TiO}_x$ vrstev .....	81
<b>6</b>	<b>ZÁVĚREČNÁ DISKUZE DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ .....</b>	<b>87</b>
<b>7</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>89</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>90</b>
<b>9</b>	<b>PUBLIKAČNÍ ČINNOST .....</b>	<b>95</b>
<b>9.1</b>	<b>PUBLIKACE V IMPAKTOVANÝCH ODBORNÝCH ČASOPISECH .....</b>	<b>95</b>

<b>9.2</b>	<b>OSTATNÍ PUBLIKACE .....</b>	<b>95</b>
<b>10</b>	<b>GRANTY.....</b>	<b>99</b>
<b>11</b>	<b>PREZENTACE NA KONFERENCÍCH.....</b>	<b>100</b>



# 1 Úvod

Tenké vrstvy oxidu titaničitého jsou v posledních letech předmětem zájmu mnoha vědních oborů pro jejich unikátní vlastnosti, jakými je fotokatalytická aktivita, superhydrofilita, mechanické, chemické, tribologické, elektrické i optické vlastnosti, díky kterým mají široké uplatnění v mnoha průmyslových aplikacích[1 – 7].

V roce 1972 byl objeven pány Fujishimou a Hondou fotokatalytický rozklad vody na elektrodách z oxidu titaničitého. Tento objev odstartoval novou éru zkoumání fotokatalytických vlastností  $\text{TiO}_2$  [2].

Během fotokatalytické reakce vrstva  $\text{TiO}_2$  absorbuje UV záření a dochází k vygenerování párů elektron-díra. Vzniklé páry mohou následně reagovat s kyslíkem, přítomným v zemské atmosféře a vodou (vzdušnou vlhkostí), za vzniku hydroxylových radikálů ( $\bullet\text{OH}$ ) a superoxidových aniontů ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), které způsobí rozklad přítomných organických látek (heterogenní fotokatalýza). Vzniklé páry elektron-díra mohou také přímo rozkládat látky absorbované na povrchu fotokatalyzátoru (homogenní fotokatalýza) [1].

V 90. letech 20. století dochází ke vzniku nového průmyslového odvětví, založeného na kombinaci obou efektů, ke kterým dochází na povrchu fotokatalyticky aktivního materiálu. Možnosti aplikace těchto povrchů lze zhruba rozdělit do 4 oblastí:

1. samočistící povrchy,
2. čištění vzduchu,
3. čištění vody,
4. hygienické vlastnosti povrchu [8, 9].

I v České republice se již objevily první komerčně nabízené aplikace fotokatalyticky aktivních povrchů  $\text{TiO}_2$  vrstev jako samočistící materiály (např. dlaždice HYDROTEC společnosti RAKO a.s. Rakovník). Tyto aplikace ovšem naráží na problémy spojené s nedostatečným teoretickým porozuměním procesům probíhajících ve spojení s fotokatalytickými vlastnostmi těchto materiálů [2].

Vytváření fotokatalyticky aktivních materiálů na bázi oxidů titanu a jejich diagnostika je komplexní problematikou, kterou se zabývá řada laboratoří po celém světě. Jednou z možností, jak využít fotoaktivní  $\text{TiO}_2$ , je vytváření tenkých vrstev za účelem např. povlakování daného substrátu a modifikace jeho vlastností, využití  $\text{TiO}_2$  jako samočistícího materiálu, materiálu s antibakteriálními účinky, optické vrstvy a v neposlední řadě také jeho použití v solárních článcích[10 – 15]. Existuje řada metod, která umožňuje vytváření tenkých  $\text{TiO}_2$  vrstev, jejich

modifikaci. Patří mezi ně metody využívající plazmový výboj: CVD (Chemical Vapour Deposition), PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), PVD (Physical Vapour Deposition), ale také různé chemické metody, např. metoda SOL-GEL [16 – 20].

Vědecká veřejnost, zabývající se touto problematikou, se snaží řešit několik zásadních problémů. Především se jedná o využití fotokatalytické aktivity také ve viditelném spektru záření, vytvoření materiálů s co nejvyšší fotokatalytickou účinností nebo vytvoření fotoaktivní vrstvy za co nejnižší depoziční teploty tak, aby se vrstvy daly nanášet na tepelně citlivé substráty.

Jednou z možností, jak snížit depoziční teplotu, je využití PVD metody reaktivního magnetronového naprašování při depozici  $\text{TiO}_2$  vrstev. Tato metoda má výhodu široké variability depozičního procesu. Umožňuje depozici materiálů za nízkých teplot a tlaků. Díky použití elementárních targetů naprašovaného materiálu a různých reaktivních plynů, můžeme v lepší míře řídit výslednou strukturu a vlastnosti vznikající vrstvy [21].

Výsledky výzkumu směřujícího k dosažení co nejvyšší fotokatalytické účinnosti vrstev ukazují, že příměs ušlechtilého kovu na fotokatalyzátoru dokáže zvýšit jeho fotokatalytickou účinnost. Tento kov (např. platina nebo stříbro) mohou zvýšit tvorbu reakčních meziproductů nebo zvýšit dobu života vygenerovaného páru elektron-díra a tím i efektivitu fotokatalytických reakcí. Zvýšení reaktivity takto modifikovaných vrstev bylo poprvé sledováno na tenkých vrstvách oxidu titaničitého s přidavkem platiny ( $\text{Pt/TiO}_2$  systém) při fotokatalytickém rozkladu  $\text{H}_2\text{O}$  na  $\text{H}_2$  a  $\text{O}_2$  [22 – 29].

Důsledkem absorpce UV záření  $\text{TiO}_2$  fotokatalyzátorem je, kromě výše zmíněného rozkladu organických látek, také reakce vedoucí k tvorbě povrchových OH skupin. Přítomnost OH skupin zvyšuje povrchovou energii, což vede ke zvýšení hydrofility povrchu, které může dosáhnout až mezního vysoce hydrofilního stavu, tzv. superhydrofility [2]. Zvýšená hydrofilita (resp. superhydrofilita) indukovaná UV zářením je tedy průvodním jevem fotokatalytické reakce na povrchu oxidu titaničitého a tudíž s ní blízce souvisí. Proto měření smáčivosti (hydrofility) povrchů  $\text{TiO}_2$  nám může přinést nové zajímavé poznatky o tomto komplikovaném procesu.

Má disertační práce je zaměřena na vytváření a dopování  $\text{TiO}_x$  vrstev pomocí vybraných ušlechtilých kovů metodou DC reaktivního magnetronového naprašování za využití co nejnižších depozičních teplot, s cílem získat co nejvyšší fotokatalytické aktivity. V práci je provedena charakteristika dopovaných  $\text{TiO}_x$  vrstev a studovány jejich vlastností (fotokatalytické, optické vlastnosti, hydrofilita, struktura, morfologie i jejich chemické složení).

Dalším z cílů disertační práce je charakterizace povrchových vlastností tenkých  $\text{TiO}_x$  vrstev deponovaných metodou plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD), především jejich hydrofilitu a její souvislost s fotoaktivitou zkoumaných vrstev.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Fotokatalýza

Fotokatalýzou se nazývá proces inicializace a urychlení některých chemických reakcí působením vhodného katalyzátoru a záření. Základním principem fotokatalýzy je vytvoření oddělených elektrických center (záporné centrum – elektron, kladné centrum – díra) v katalyzátoru účinkem světla a využití těchto center pro následné chemické reakce. Na záporném centru dochází k redukci, na kladném centru dochází k vysoce účinné oxidaci. Hlavní a nejpravděpodobnější reakcí je ale opětné sloučení obou center a degradace světelné energie na teplo [30].

Fotokatalytické děje jsou základem mého výzkumu. V následujících kapitolách se tedy budu podrobněji věnovat principům fotoindukovaných procesů.

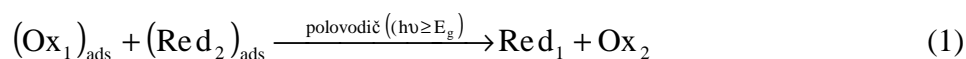
#### 2.1.1 Fotoindukované procesy

Fotoindukované procesy mohou být aktivovány přidáním další energetické hladiny do pásové struktury polovodiče. Absorpce fotonů s dostatečnou mírou energie vede k separaci náboje díky tomu, že elektron je excitován do vodivostního energetického pásu a ve valenčním pásu zůstává kladná díra [10].

Pokud jsou elektrony využívány ve vnějším elektronickém obvodu, hovoříme o solárních (fotovoltaiických) člancích, které se používají pro výrobu elektrické energie [31 – 33]. Fotokatalytické procesy se také využívají k odbourávání nebo transformaci (na méně škodlivé látky) organických i anorganických materiálů a dokonce i některých mikroorganismů [10].

##### 2.1.1.1 Princip fotokatalýzy

Souhrnně lze princip fotokatalytické reakce shrnout do následující rovnice:



Chemickou katalýzou se nazývá změna rychlosti chemické reakce způsobená látkami, které se reakcí chemicky nezmění. Katalyzátor se během reakce nespotřebovává, účastní se

tvorby nestálých meziproduktů, které se dále rozpadají za vzniku produktu a katalyzátoru. Předpona foto vyjadřuje působení záření.

Rozlišujeme fotokatalýzu homogenní, kdy katalyzátor i reagující látka jsou v téže fázi, a heterogenní neboli kontaktní, kdy katalyzátor je zpravidla tuhá látka a vlastní reakční směs je plynná nebo kapalná. Podmínkou fotokatalytické aktivity daného materiálu je existence různých mezifázových procesů zahrnujících generaci párů elektron ( $e^-$ ) – díra ( $h^+$ ), které musí být v rovnováze s procesy zahrnujícími rekombinaci těchto párů. Tyto děje mohou probíhat v objemu nebo na povrchu materiálu. Ve své práci se budu věnovat fotokatalýze heterogenní.

Heterogenní fotokatalytický proces lze rozdělit na pět základních částí:

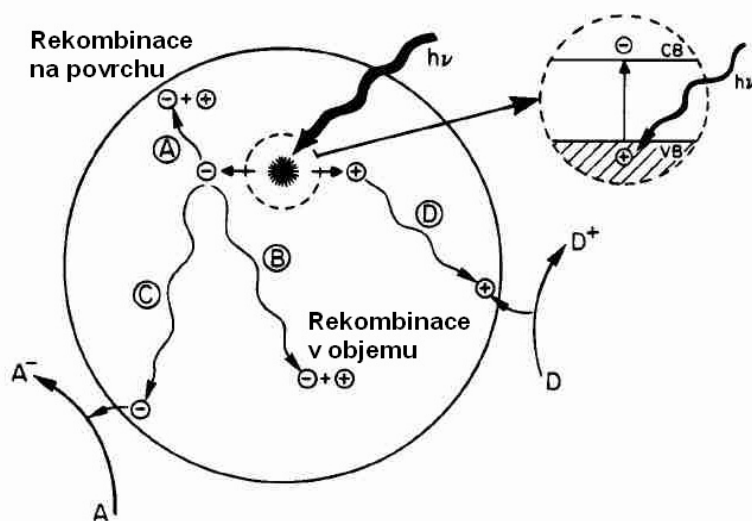
1. přenos reaktantů z kapalně nebo plynné fáze na povrch fotokatalyzátoru
2. adsorpce alespoň jedné reagující látky
3. reakce na adsorbentu
4. desorpce reakčních meziproduktů
5. vyjmutí reakčních produktů z mezifázového rozhraní

Reakce, které probíhají na adsorbované fázi, lze rozdělit do následujících skupin:

- a) absorpce fotonů pevnou fází (ne reakčními produkty). Na této fázi neprobíhají fotochemické reakce.
- b) generování párů elektron – díra
- c) realizace reakcí na základě přenosu elektronů (neutralizace náboje, formace radikálů, povrchové reakce...) [11].

#### **2.1.1.1 Procesy fotoexcitace a rekombinace elektronů na polovodiči**

Fotokatalytický proces je iniciován absorpcí světelných fotonů polovodičem a je zahájen generováním páru  $e^- - h^+$ . Obrázek 1 znázorňuje excitaci elektronu z valenčního pásu do pásu vodivostního iniciovanou absorpcí světelného záření, jehož energie musí být rovna nebo větší než velikost zakázaného pásu daného polovodiče. Ve valenčním pásu zůstává kladný nosič náboje díra  $h^+$  a ve vodivostním pásu přebytečný elektron  $e^-$ . Po krátké době však většinou dochází ke zpětné rekombinaci elektronu a díry za současného uvolnění energie odpovídající tomuto přechodu. Po dobu existence je však pár elektron – díra velmi reaktivní a nachází-li se na povrchu, může pak reagovat spolu s molekulami, které jsou v kontaktu s tímto povrchem polovodiče. Tyto excitační a deexcitační (rekombinační) děje vytvořených párů  $e^- - h^+$ , které mohou mít různý charakter jsou zobrazeny na obr. 1 [1, 34 – 37].



*Obr. 1 Schéma excitačních a deexcitačních(rekombinačních) procesů při heterogenní fotokatalýze[1]*

- 1) absorpce světelné energie odpovídající velikosti zakázaného energetického pásu
- 2) excitace elektronu z valenčního do vodivostního energetického pásu – vznik páru elektron – díra
- 3) deexcitace:
  - a) rekombinací elektronu a díry na povrchu částic polovodiče (obr. 1 cesta A)
  - b) rekombinací elektronu a díry v objemu částic polovodiče (obr. 1 cesta B)
  - c) přechod elektrického náboje do adsorbované látky (obr. 1 cesta C, D)

Fotoindukovaný elektron přecházející z povrchu polovodiče do adsorbované organické nebo anorganické látky ad c) způsobuje redukci akceptorů (často kyslík) (obr. 1 cesta C). Díry pak mohou migrovat k povrchu, kde se rekombinují s donorovou látkou a tuto látku oxidují (často  $\text{H}_2\text{O}$ ) (obr. 1 cesta D). Rekombinace elektronu a díry na povrchu i v objemu částic polovodiče ad a) b) je exotermní reakcí, která snižuje efektivitu procesu [30].

### 2.1.1.1.2 Přenosy elektronů na povrchu fotokatalyzátoru

Přenos elektronů probíhá mezi molekulami na povrchu fotokatalyzátoru nebo mezi povrchem fotokatalyzátoru a adsorbovanými molekulami. Tyto procesy lze rozdělit na dvě základní kategorie zobrazené na obr. 2.

1. přímá excitace adsorbentů fotony (obr. 2I)
2. excitace polovodiče fotony následovaná excitací adsorbentů (obr. 2II)

Přenos elektronů probíhající přímo z adsorbovaných molekul (donorů) k adsorbovaným molekulám (akceptorům) je znázorněn na schématu 2I – A.

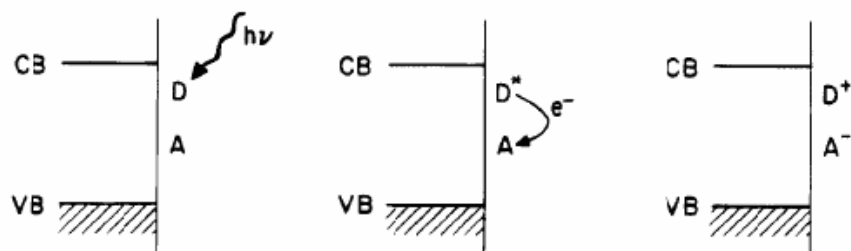
Pokud se vyskytuje na substrátu přípustná energetická hladina a existují silné elektronické interakce mezi substrátem a adsorbenty, přenos elektronu může být zprostředkován přímo substrátem. Elektron je tedy přenesen z donoru nejprve do energetické hladiny substrátu a následně k akceptorovému adsorbentu, viz obr. 2I – B.

Na obrázku 2II – C je znázorněna excitace probíhající v polovodiči. V polovodičích je elektron excitován do vodivostního pásu, přičemž na okraji valenčního pásu zůstává kladně nabitá díra. Elektron je předán z vodivostního pásu katalyzátoru do prázdného orbitalu akceptoru. Současně je další elektron z vyplněného orbitalu donoru „darován“ do valenčního pásu, kde rekombinuje s kladnou dírou. Vzniká tak pozitivně nabitý donor, který postrádá elektron a negativně nabitý akceptor, kterému elektron přebývá. Pro fotokatalytické oxidické polovodiče byl tento princip přenosu elektronů zaznamenán nejčastěji.

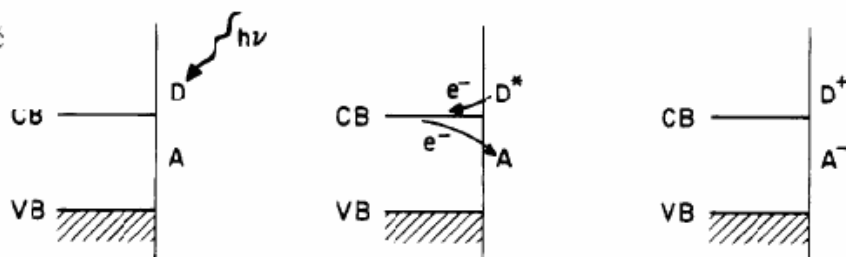
Klasická excitace elektronů probíhající na kovech je ukázána na obr. 2II – D. Pokud je kov ozářen, „horký“ elektron je excitován do energetické hladiny blízko Fermiho hladiny a poté transferován do prázdné hladiny v adsorbované molekule [1, 38 – 40].

## I. Přímá excitace adsorbentů fotony

### A. Izolant

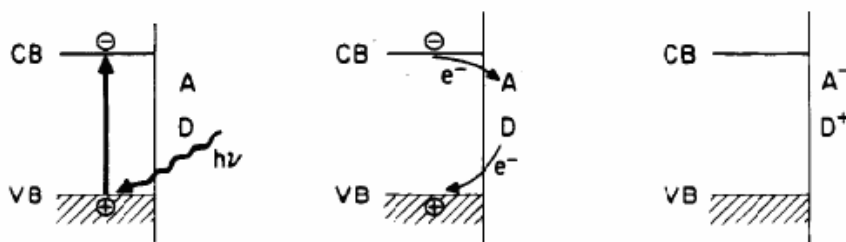


### B. Polovodič

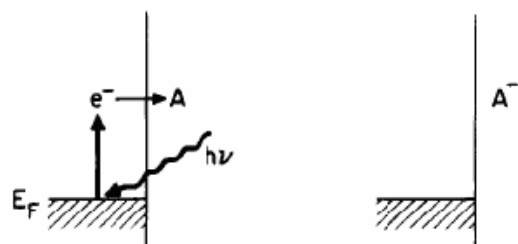


## II. Excitace polovodiče fotony následovaná excitací adsorbentů

### C. Polovodič nebo izolant



### D. Kov



Obr. 2 Schéma přenosu elektronů na povrchu fotokatalyzátoru [1]

### 2.1.1.2 Kinetika fotokatalytických reakcí

Mezi fyzikální parametry, které mohou ovlivňovat kinetiku a tedy rychlost fotokatalytických reakcí patří: vlnová délka, množství aktivního fotokatalyzátoru, počáteční koncentrace reagující látky, teplota a tok záření.

**Počáteční koncentrace reagující látky** – obecně platí, že kinetika fotokatalytických reakcí se řídí Langmuir-Hishelwoodovým mechanismem, který zahrnuje heterogenní katalytický charakter reagujícího systému, kde proměnná hodnota rychlosti  $r$  je úměrná překryvu  $\theta$ :

$$r = - \frac{dC}{dt} \quad (2)$$

$$r = k\theta = k \left( \frac{KC}{1 + KC} \right) \quad (3)$$

kde  $k$  je rychlostní konstanta,  $K$  je rovnovážná adsorpční konstanta a  $C$  je okamžitá koncentrace původní látky. Tento vztah je platný pro heterogenní fotokatalytický systém polovodič-tekutina.

Pro roztoky s nižší koncentrací ( $C < 10^{-3}$  M),  $KC$  nabývá hodnot menších než 1 a probíhající reakce jsou 1. řádu, zatímco pro koncentrace vyšší než je hodnota  $5 \times 10^{-3}$ ,  $KC$  je vyšší než 1, reakční rychlost je maximální a reakce jsou nultého řádu. Pro roztoky s nižší koncentrací lze tedy vztah zjednodušit na následující, viz obrázek 3 (c):

$$r = kKC \quad (4)$$

**Množství fotokatalyzátoru** – při určování fotokatalytické aktivity ve statických, suspenzních nebo dynamických průtočných fotokatalytických reaktorech bylo zjištěno, že počáteční reakční rychlost je přímo úměrná množství  $m$  aktivního fotokatalyzátoru. To ukazuje na heterogenní charakter těchto reakcí. Nicméně při určitém limitním množství fotokatalyzátoru se úroveň fotokatalytické reakce mění a ta se stává na množství katalyzátoru  $m$  nezávislou. Hodnota limitního množství fotokatalyzátoru je závislá na geometrii a pracovních podmínkách měřicího zařízení. Tato hodnota odpovídá maximálnímu množství  $\text{TiO}_2$  obsaženého v částicích ozařovaného fotokatalyzátoru. Při vyšším množství katalyzátoru dochází k tzv. stínicímu efektu přebývajících částicemi, které zakrývají část fotosenzitivního povrchu. Při aplikacích by mělo být optimální množství katalyzátoru vybíráno s ohledem na to, aby byla zaručena úplná absorpce fotonů a bylo vyloučeno vytvoření přemíry nadbytečných částic katalyzátoru. Obrázek 3 (a).

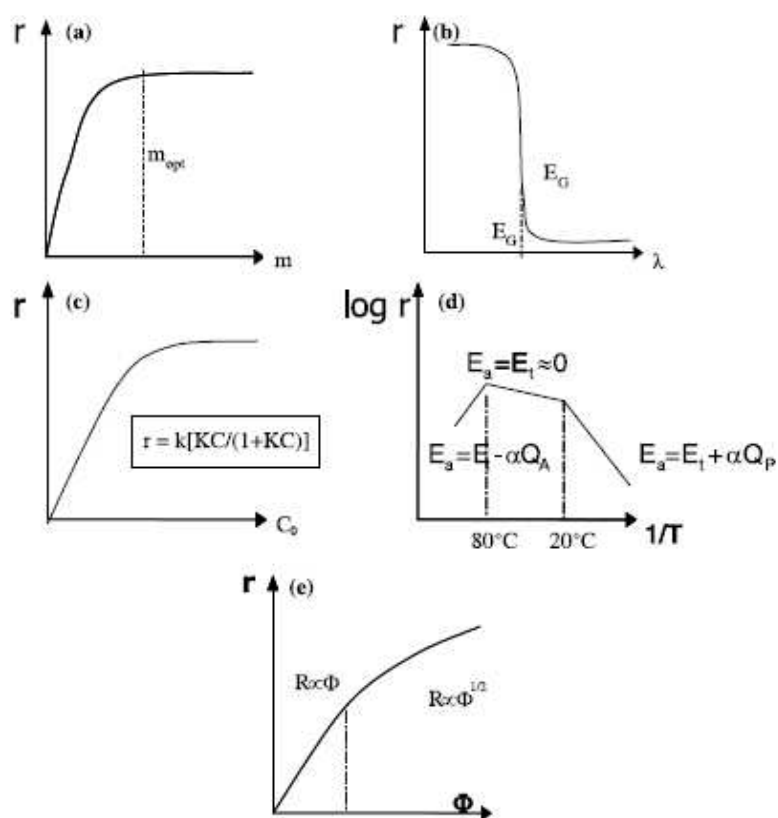
**Vlnová délka** – rychlost fotokatalytických reakcí jako funkce vlnové délky je závislá na charakteru absorpčního spektra daného katalyzátoru. Její prahová hodnota odpovídá energii



zakázaného pásu fotokatalyzátoru. Pro  $\text{TiO}_2$ , který disponuje energií zakázaného pásu 3,2 eV, tato vlnová délka odpovídá cca 400 nm ( $\lambda \leq 400$  nm). Obrázek 3 (b).

**Teplota** – měřicí systémy pro určování fotokatalytické aktivity a systémy, které fotokatalýzu využívají, pracují při pokojových teplotách. V tomto teplotním rozmezí ( $20^\circ\text{C} \leq T \leq 80^\circ\text{C}$ ) je skutečná aktivační energie  $E_t$  vztahující se k rychlostní konstantě  $k$  ( $k = k_0 \left( \frac{-E_c}{RT} \right)$ ) nulová, přičemž se objevuje tzv. zdánlivá tepelná aktivační energie  $E_a$ , která je často velmi nízká (jednotky  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Nicméně při velmi nízkých teplotách ( $-40^\circ\text{C} \leq T \leq 0^\circ\text{C}$ ), fotoaktivita klesá a zdánlivá aktivační energie  $E_a$  se stává pozitivní. Naopak při vysokých teplotách ( $T \geq 80^\circ\text{C}$ ) pro různé typy fotokatalytických reakcí, aktivita vzrůstá a zdánlivá aktivační energie se stává negativní. Obrázek 3 (d).

**Zářivý tok** – pro všechny typy fotokatalytických reakcí bylo v mnoha studiích ukázáno, že reakční rychlost  $r$  je přímo úměrná velikosti zářivého toku  $\Phi$ . To potvrzuje fotoindukovanou povahu aktivace katalytického procesu, díky účasti fotoindukovaných párů elektron – díra v reakčním mechanismu. Ovšem nad určitou hodnotou světelného toku, reakční rychlost  $r$  se stává úměrnou  $\Phi^{1/2}$ . Obrázek 3 (e) [11, 41].



Obr. 3 Přehled různých fyzikálních parametrů, které ovlivňují kinetiku fotokatalytických reakcí

[11]

## 2.1.2 Efektivita fotokatalytických procesů

Efektivita fotokatalytických procesů je určována jako kvantový výtěžek, který je definován jako počet všech dějů provedených při absorpci jednoho fotonu. Při stanovení tohoto kvantového výtěžku je třeba brát v úvahu všechny možné pravděpodobné kombinace reakcí, které mohou být uskutečněny páry  $e^- - h^+$ .

Kvantový výtěžek je dán následujícím vztahem:

$$\phi \approx \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R} \quad (5)$$

Kde je  $k_{CT}$  – četnost přenosů náboje,  $k_R$  – četnost rekombinací elektron – díra (objemových i povrchových). Tento vztah je určen pro ideální systém, kde se předpokládá, že difúze reagujících částic probíhá rychle bez reverzních reakcí rekombinujících elektronů a děr. Pokud by neprobíhala rekombinace, mohl by kvantový výtěžek nabývat ideální hodnoty 1. V tomto případě by rychlost přenosu náboje byla závislá pouze na difúzi nosičů náboje ( $e^- - h^+$ ) na povrch fotokatalyzátoru.

Tento případ je ale idealizovaný. V reálných systémech rekombinace probíhá a koncentrace elektronů ( $n_s$ ) a děr ( $p_s$ ) na povrchu fotokatalyzátoru není v rovnováze. Pro fotooxidační procesy na  $TiO_2$  je ( $n_s > p_s$ ), protože přenos zachycených elektronů k povrchovým adsorbentům je relativně pomalý. Rekombinace snižuje efektivitu fotokatalytických procesů. Aby byla efektivita fotokatalytických reakcí co nejvyšší, používají se například tzv. elektronové pasti, které zachytí po určitou dobu elektrony, sníží tak rekombinaci s kladnými děrami a zvýší účinnost fotokatalýzy. Pro snížení rychlosti rekombinace a zvýšení efektivity se fotokatalyticky aktivní materiály modifikují např. přidáním různých kovů, dopantů nebo se kombinují s dalšími polovodiči [1].

### 2.1.2.1 Strukturní a morfologické aspekty ovlivňující efektivitu fotokatalýzy

Fotokatalytická aktivita není nutně závislá na ploše povrchu fotokatalyzátoru, ale spíše na dostupnosti aktivních částic povrchu. Nicméně vlastnosti jako jsou krystalická struktura, porozita, hustota OH skupin a radikálů adsorbovaných na povrchu fotokatalyzátoru, počet a podstata defektů a pastí (v objemu i na povrchu materiálu), charakter adsorpce a desorpce hrají důležitou roli při zvyšování efektivity fotokatalytických reakcí [10].

**Velikost aktivního povrchu** může být určujícím faktorem pro určité fotodegradační reakce tím, že množství adsorbovaných organických molekul na tomto povrchu podporuje reakční rychlost. Nicméně práškové materiály s velkým aktivním povrchem, které vykazují velké množství krystalických defektů podporujících rekombinaci párů  $e^- - h^+$ , vedou k nižší fotokatalytické účinnosti. Oproti tomu amorfnní vrstvy nevykazují příliš dobrou fotokatalytickou aktivitu. To značí že, krystalinita materiálu je důležitým faktorem ovlivňujícím efektivitu fotokatalýzy. Pro získání co nejvyšší možné fotokatalytické aktivity je důležité najít co nejvhodnější poměr mezi velikostí aktivního povrchu a krystalinitou [42 – 50].

**Velikost částic** je dalším důležitým aspektem určujícím efektivitu fotokatalytických reakcí, protože převládající způsob rekombinace párů elektron – díra může být různě závislý na velikosti částic. Je známo, že při velikostech v oblasti nanometrů jsou fyzikální i chemické vlastnosti polovodiče na povrchu rozdílné od těch objemových. Menší obměna ve velikosti částic může být dobrým způsobem modifikace vztahu povrch/objem v polovodiči. Tím je možné modifikovat povrchovou rekombinaci nabitých částic. Publikované experimentální výzkumy[49] podporují myšlenku, že existuje optimální velikost  $TiO_2$  částic, kdy rychlost fotokatalytické oxidace dosahuje maximálních hodnot. Dle literatury [49], tato hodnota je přibližně 10 nm, avšak další publikace ukazují, že maximální rychlost fotokatalytické oxidace byla dosažena při velikosti částic ještě menších než 10 nm [51, 44]. Vliv velikosti částic byl studován také prostřednictvím matematických modelů, které ukazují, jak důležitou roli hraje velikost částic při fotokatalytické aktivitě  $TiO_2$ . Jeden z takových modelů [52] předpovídá nárůst kvantového výtěžku v případě, že velikost částic klesne z 1000 na 10 nm. To předpokládá větší podíl párů elektron-díra, které se účastní redoxních reakcí povrchu, než párů generovaných na částicích.

**Hydroxylové skupiny** na povrchu polovodiče hrají důležitou roli ve fotokatalytických procesech z následujících důvodů:

- přímá účast v mechanismu fotokatalytických reakcí díky tomu, že zachycují fotogenerované kladné díry, které migrují na povrch fotokatalyzátoru, kde dochází ke vzniku velmi reaktivních  $\bullet OH$  radikálů.
- změna v adsorbci reagujících molekul díky tomu, že OH skupiny fungují jako aktivní částice při adsorbci imisních částic a adsorbovaný kyslík překrývá místa, kde dochází k zachycení elektronů. Tento proces není důležitý pouze při vzniku  $\bullet OH$  radikálů, ale také při potlačování rekombinace párů elektron – díra [10].

**Kvantový efekt velikosti částic** je určován pro velikost částic srovnatelných s velikostí de Broglieho vln nosičů náboje v polovodiči (tzn. velikost částic cca 10-100 Å) [30, 34, 37]. Každá taková částice působí jako potenciálová jáma pro elektrony, které jsou v ní zachycené.

Čím menší je velikost částice, tím vyšší je prahová energie fotonu, který může být absorbován. To znamená, že mohou absorbovat světlo vlnových délek menších než je určitá prahová hodnota  $\lambda_t$  pro níž platí:

$$\lambda_t = \frac{c}{\nu_t} = \frac{h \cdot c}{E_t} \quad (6)$$

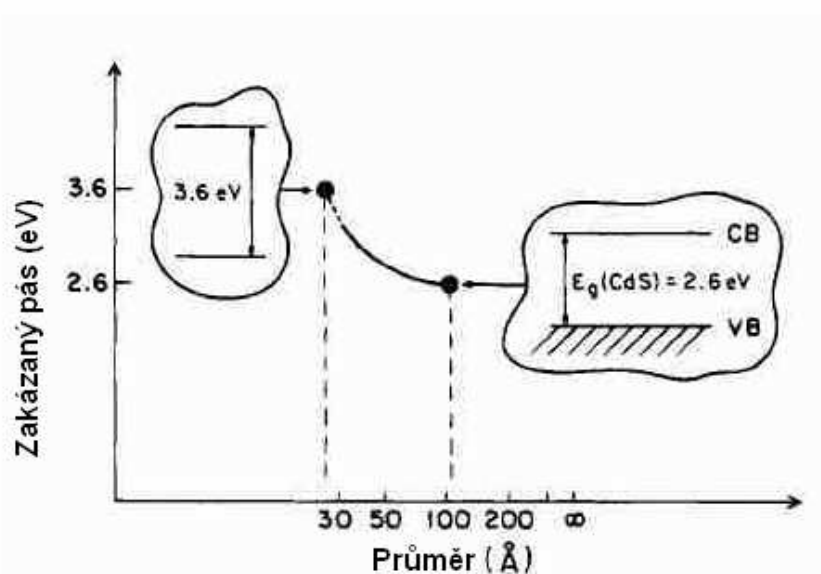
Kde  $c$  je rychlost světla [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$\nu_t$  je prahová frekvence fotonu [ $\text{s}^{-1}$ ]

$h$  je Planckova konstanta [ $\text{J} \cdot \text{s}$ ]

$E_t$  je prahová energie fotonu [ $\text{J}$ ]

Zvětšíme-li tudíž částice stejného polovodiče, zmenší se nám velikost zakázaného pásu, bude nižší energie potřebná k excitaci elektronu a absorbance vzorku bude posunuta k vyšším vlnovým délkám. Obrázek 4 znázorňuje efektivní zvětšení zakázaného pásu pro CdS při snížení velikosti částic ze 100 na 30 Å [36]. Toto je pozorováno i změnou barvy vzorku k modrému odstínu. Očekává se, že tento anomální jev povede v budoucnu ke vzniku nových materiálů požadovaných vlastností [34]. Kvantový efekt velikosti částic však může snížit efektivitu fotokatalytických reakcí tím, že omezuje spektrum použitelných vlnových délek [36].



Obr. 4 Kvantový efekt velikosti částic na zakázaný pás polovodiče [1]

### 2.1.2.2 Zvyšování efektivity fotokatalytických procesů

Veškeré výzkumy v rámci projektu MŠMT Nanopin směřují k tomu, aby byly vytvořeny vrstvy  $\text{TiO}_2$  s co nejvyšší fotokatalytickou aktivitou. Cílem této práce je proto nejen optimalizace depozičních parametrů tak, aby byly vytvořeny kvalitní vrstvy s vysokou fotokatalytickou aktivitou, ale také nalezení metody, jak fotokatalytickou aktivitu daných vrstev ještě zvýšit.

Fotokatalytická aktivita polovodiče je omezena mnoha faktory, jako je velikost zakázaného energetického pásu, stabilitou polovodiče během ozáření, senzitivita v závislosti na vlnové délce záření, rychlosti rekombinace párů elektron-díra [53 – 56]. Zvýšit fotokatalytickou aktivitu lze několika způsoby:

- 1) potlačení rekombinace vytvořených párů elektron-díra
- 2) zajištění migrace párů elektron – díra k povrchu materiálu
- 3) změna energie zakázaného pásu tak, aby bylo možné využít větší část spektra slunečního záření [1, 30]

#### 2.1.2.2.1 Elektronové pasti

Potlačení rekombinace fotoexcitovaných párů  $e^- - h^+$  je důležitou podmínkou pro zajištění efektivity procesů přenosu nábojových částic probíhajících na povrchu fotokatalyzátoru. Zachycení nosičů náboje může potlačit jejich rekombinaci a zvýšit životnost separovaných elektronů a děr na dobu přibližně části nanosekund [1].

Zachycení elektronů může být realizováno na strukturních vadách na povrchu i v objemu materiálu [30, 57 – 61]. Ty jsou zaneseny do polykrystalického materiálu v průběhu jeho výroby (případně i při dalším zpracování, např. tepelným žíháním) a jejich charakter a množství jsou dány metodikou přípravy fotokatalyzátoru. Díky velkému výskytu povrchových vad mají energetické stavy elektronů na povrchu rozdílnou energii pásů nežli v objemu polovodiče. Energetické úrovně těchto stavů spadají pod horní okraj zakázaného pásu. Tyto energetické stavy slouží jako pasti pro elektrony, pomáhají tak potlačit rekombinaci elektronů a děr. Nosiče náboje zachycené v takových místech jsou lokalizovány ke konkrétnímu místu na povrchu i v objemu. Obsazenost objemových a povrchových pastí je závislá na energetickém rozdílu mezi úrovní pasti a dolní hranou vodivostního pásu a na poklesu entropie po přeskočení elektronu do pasti [30].

#### 2.1.2.2.2 Ohýbání energetických pásů

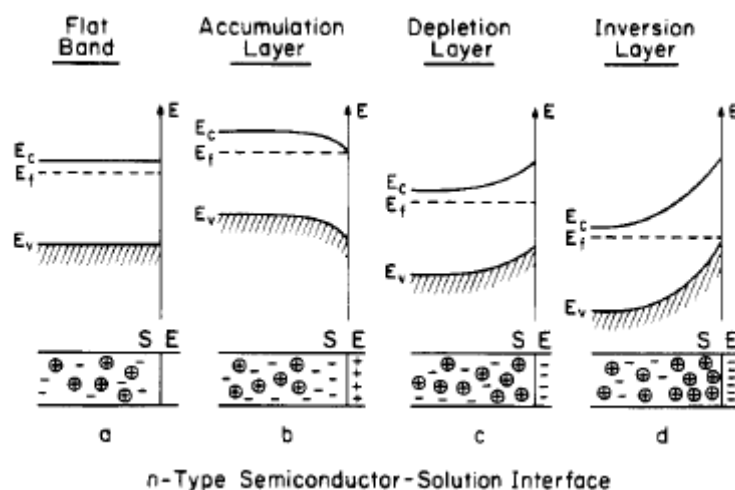
Pokud je polovodič v kontaktu s větším množstvím dalších fází (kapalinou, plynem nebo kovem), silně to ovlivňuje rozložení elektrického náboje a může docházet k formaci a vytváření dalších energetických hladin. Přenos nabitých částic mezi polovodičem a kontaktní fází nebo zachycení nabitých částic na mezifázovém rozhraní kontaktní fáze a polovodiče umožňuje tvorbu a následnou deformaci volných energetických pásů – tzv. ohýbání. Obr. 5 schématicky znázorňuje jednotlivé procesy formace a ohýbání volných energetických pásů v případě kontaktu mezi polovodičem typu n (např.  $\text{TiO}_2$ ) a roztokem.

Část obr. 5a) ukazuje pásový energetický diagram pro polovodič bez vlivu kontaktní fáze – tzv. **ploché energetický pás**. V tomto případě vykazuje polovodič jednotné rozložení náboje.

Pokud je na mezifázovém rozhraní přebytek kladného náboje (obr. 5 b), dochází k nahromadění elektronů blízko povrchu polovodiče v oblasti volné energetické hladiny. Tato hladina se nazývá **akumulovaný energetický pás**. Energetické pásy polovodiče se budou ohýbat jako jeden směrem k povrchu důsledkem poklesu potenciálové energie elektronů.

Naopak v případě, že je na mezifázovém rozhraní akumulován kladný náboj, tedy koncentrace elektronů na povrchu je nižší než uvnitř polovodiče (obr. 5 c), volná energetická hladina, která se formuje v tomto případě, se nazývá **ochuzený energetický pás** a ohýbá se směrem k povrchu polovodiče nahoru.

Když ochuzená vrstva zasahuje hlouběji do polovodiče, Fermiho hladina může poklesnout až pod původní hodnotu, která se nachází uprostřed vzdálenosti mezi horní hranicí valenčního pásu a spodní hranicí vodivostního pásu. Potom oblast blízko povrchu se jeví jako polovodič typu P, přičemž v objemu se jedná o polovodič typu N. Takto vytvořený energetický pás se nazývá **inverzní energetický pás**, viz obr. 5 d) [1].



Obr. 5 Princip ohýbání energetických pásů polovodiče [1]

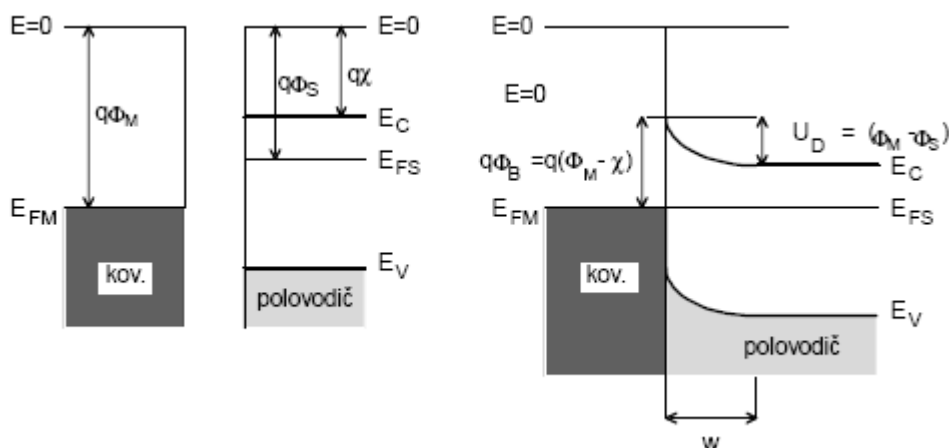
### 2.1.2.2.3 Shottkyho bariéra

Jednou z možností jak snížit rekombinaci vytvořených párů elektron-díra je tvorba tzv. Shottkyho bariéry. Shottkyho bariérou nazýváme potenciálovou bariéru, která vzniká při styku polovodiče s kovem [62]. Rozhodujícím faktorem je výstupní práce elektronů z jednotlivých materiálů (viz rovnice 7)

$$W = q \cdot \Phi \quad (7)$$

Výstupní práce je energie potřebná k přenosu elektronu z Fermiho hladiny do hladiny o nulové energii ve vakuu.  $\Phi$  je výstupní potenciál.

Vytvoříme-li kontakt mezi kovem s výstupní prací  $q \Phi_M$  a polovodičem s výstupní prací  $q \Phi_S$ , dojde k přenosu náboje a ustaví se termodynamická rovnováha, tj. Fermiho energie v kovu a v polovodiči se vyrovná. Jestliže je např. použit polovodič typu N a kov, kde  $\Phi_M > \Phi_S$ , pak je Fermiho hladina v polovodiči výše než Fermiho hladina v kovu. Situace je znázorněna na obr. 6.



Obr. 6 Vznik Shottkyho bariéry: (a) pásový diagram kovu a polovodiče před vytvořením kontaktu, (b) pásový diagram přechodu kov-polovodič v rovnovážném stavu [63]

Po vytvoření kontaktu začnou elektrony přecházet z polovodiče do kovu tak dlouho, dokud nedojde k vyrovnání Fermiho hladin. V blízkosti kontaktu se proto vytvoří oblast ochuzená o volné nosiče náboje tj. depletiční až inverzní oblast. Kladný prostorový náboj ionizovaných donorů je kompenzován záporným nábojem v kovu. Rovnovážený kontaktní potenciál (difúzní napětí), který brání další difúzi elektronů z vodivostního pásu do kovu, je rozdíl mezi výstupními potenciály kovu a polovodiče.

$$U_D = \Phi_M - \Phi_S \quad (8)$$

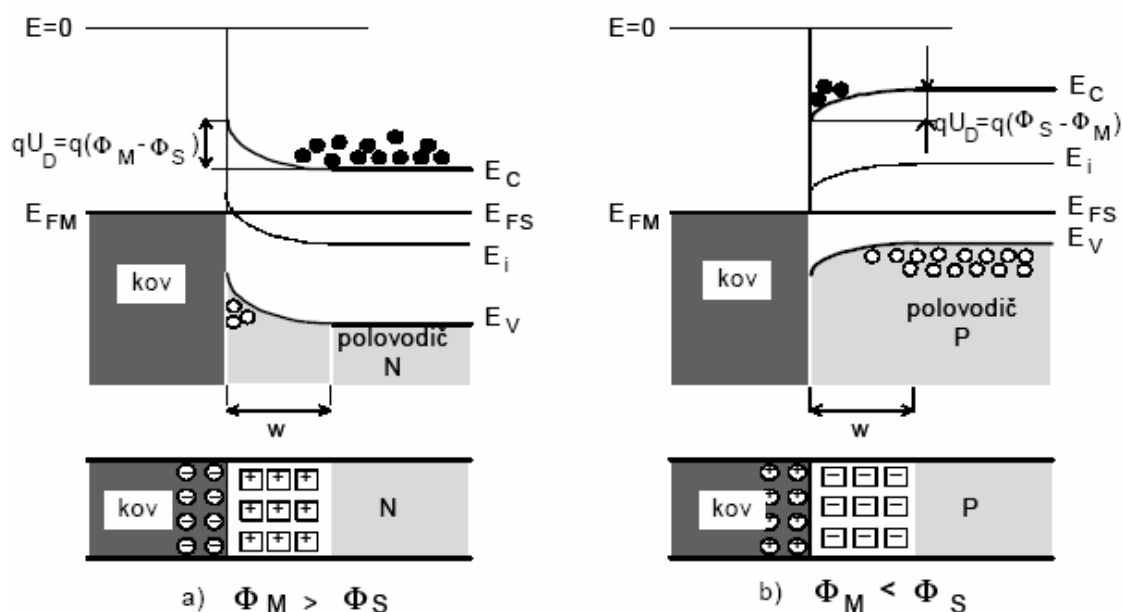
Výška potenciálové Shottkyho bariéry pro předání elektronů z kovu do vodivostního pásu polovodiče je:

$$\Phi_M = \Phi_M - \chi \quad (9)$$

$\chi$  je elektronová afinita (rozdíl mezi hladinou vakua a dnem vodivostního pásu). Potenciálový rozdíl, který je v rovnovážném stavu roven  $U_D$ , můžeme zvyšovat nebo snižovat přiloženým závěrným napětím. Výška Schottkyho bariéry se vlivem přiloženého napětí nemění.

Podobná situace jako u přechodu kov – polovodič typu N  $\Phi_M > \Phi_S$  nastane i v případě kontaktu kov – polovodič typu P, kde  $\Phi_M < \Phi_S$ . Také v tomto případě vznikne v polovodiči v blízkosti přechodu ochuzená až inverzní vrstva. Přehledně je situace znázorněna na obr. 7 a) a b) [63].

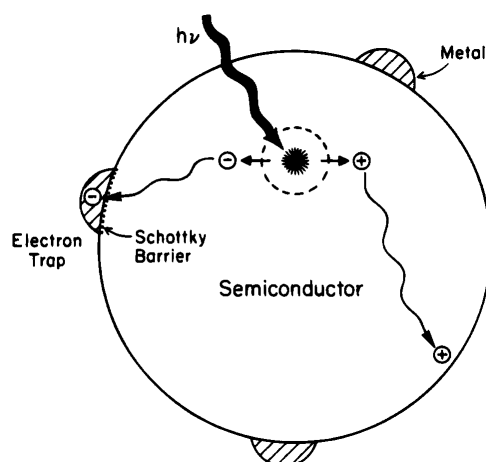




Obr. 7 Pásové modely přechodu kov-polovodič [63]

Příměs ušlechtilého kovu na polovodiči dokáže změnou povrchových vlastností zvýšit jeho fotokatalytickou účinnost [64 – 68]. Tento kov (např. platina nebo stříbro) mohou zvýšit tvorbu reakčních meziproduktů nebo zvýšit rychlost fotokatalytických reakcí. Zvýšení reaktivity takto modifikovaných vrstev bylo poprvé sledováno na tenkých vrstvách oxidu titaničitého modifikovaného platinou (Pt/TiO<sub>2</sub> systém) při fotokatalytickém rozkladu H<sub>2</sub>O na H<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> [1].

Na obr. 8 je schematicky znázorněn princip těchto procesů. Po modifikaci se na povrchu vrstvy polovodiče vytvoří shluky atomů ušlechtilého kovu, tzv. clustry. V místě kontaktu atomů ušlechtilého kovu s povrchem vrstvy vzniká Shottkyho bariéra. Excitované elektrony migrují k atomům ušlechtilého kovu, kde jsou zachyceny právě Shottkyho bariérou. Tím je potlačena rekombinace páru elektron-díra. Kladná díra potom může difundovat k povrchu vrstvy, kde se může účastnit dalších reakcí. Tím je zvýšena fotokatalytická aktivita takto modifikovaného materiálu.



Obr. 8 Povrch vrstvy polovodiče modifikovaného ušlechtilým kovem a účinek Shottkyho bariéry [1]

### 2.1.2.3 Technologie zvyšování efektivity fotokatalytických reakcí

Mnoho prací a studií bylo provedeno za účelem zvýšit efektivitu fotokatalytických reakcí. Bylo vyvinuto mnoho metodik a postupů, z nichž většina je založena na principu potlačení rekombinace párů elektron-díra nebo ovlivnění pásové struktury polovodiče tak, aby bylo možno využívat větší části spektra slunečního záření. Směřuje k tomu například metodika dopování, modifikace povrchu fotokatalyzátoru kovy a dalšími prvky. Při těchto procesech se využívají jak plazmové technologie (PVD, CVD i PECVD) tak například také metody sol – gel, chemické tzv. „mokrý“ technologie (využívající různé druhy roztoků).

#### 2.1.2.3.1 Dopování

Dopování polovodičů různými druhy kovových iontů může vést ke zvýšení efektivity fotokatalýzy. Fyzikální mechanismy probíhající v dopovaných polovodičích nejsou ještě zcela objasněny. Mezi jinými se jedná především o problematiku struktury povrchu a role, kterou při fotokatalytických reakcích hrají kladně a záporně nabitě částice (elektrony, díry) [69 – 74].

Částice  $\text{TiO}_2$  mohou být jednoduše substitučně nebo intersticiálně dopovány různými kationty. Mohou tak vznikat smíšené oxidy nebo směsi různých oxidů. Dominantními parametry ovlivňujícími výsledné vlastnosti dopovaných fotokatalyzátorů jsou charakter a koncentrace dopantů a aplikace tepelného zpracování [75, 76].

Účinek kovových dopantů na fotokatalytickou aktivitu je komplexním problémem. Celková indukovaná změna efektivity fotokatalytické aktivity je složena z jednotlivých transformačních procesů. Jedná se o:

- schopnost světelné absorpce  $\text{TiO}_2$  fotokatalyzátoru
- adsorpční kapacita molekul na povrchu katalyzátoru
- rychlost přenosu náboje na mezifázovém rozhraní
- rychlost rekombinace

Koncentrace dopovaných částic je důležitým faktorem ovlivňujícím výsledné vlastnosti fotokatalyzátoru. V okolí dopantů vzniká prostorový náboj. Tento prostorový náboj způsobuje vznik el. pole, kterým jsou páry  $e^- - h^+$  efektivně separovány elektrickým polem před tím, než nastane rekombinace. Jak koncentrace dopantů vzrůstá, oblast prostorového náboje se stává užší. Na druhé straně, pokud je koncentrace dopantů příliš vysoká, oblast prostorového náboje a tím i oblast separace se stane příliš úzkou. Penetrační hloubka záření do  $\text{TiO}_2$  pak značně přesahuje hladinu prostorového náboje a rekombinace fotogenerovaných párů  $e^- - h^+$  v polovodiči vzrůstá, protože kromě úzké oblasti prostorového náboje není zde další síly, která by je separovala.

Díky tomu, že dopované ionty fungují jako elektronové pasti, mohou značným způsobem ovlivňovat životnost generovaných nosičů nábojů [10].

#### **2.1.2.3.2 Modifikace povrchu fotokatalyzátoru kovy**

Modifikace povrchu fotokatalyzátoru kovy využívá efektu Shottkyho bariéry. Princip Shottkyho bariéry je podrobně popsán v kapitole 2.1.2.2.3. Shottkyho bariéra snižuje rekombinaci párů elektron – díra a zefektivňuje separaci nosičů náboje. Důsledkem zlepšení separace elektronů a děr prostřednictvím depozice kovových částic na povrch  $\text{TiO}_2$ , je zvýšení efektivity fotokatalytických reakcí a to díky urychlení přenosu elektronů ke kyslíkovým molekulám. To znamená, že depozice kovů z VIII skupiny periodické tabulky (kyslíková redukce katalyzátoru) nebo ušlechtilých kovů na povrch fotokatalyzátoru může zvýšit rychlost přenosu elektronů ke kyslíku a tím zvýšit kvantový výtěžek.

Pro to, aby byla podpořena fotokatalytická aktivita modifikované vrstvy, je potřeba na povrch dodat optimální množství kovu. Pokud je množství kovu vyšší, může to mít naopak pro fotokatalytickou aktivitu nepříznivý dopad. V tomto případě klesá hustota elektronů, díky jejich zachycení množstvím kovových částic. To snižuje separaci párů  $e^- - h^+$  a tím fotoaktivitu modifikovaného materiálu. Dalším nepříznivým účinkem je nadměrný překryv  $\text{TiO}_2$  fotokatalyzátoru, který snižuje množství záření dopadajícího na jeho povrch a tím množství fotogenerovaných párů elektron – díra. Důsledkem toho klesá schopnost fotokatalytické degradace takto modifikovaného materiálu. Také velké množství negativně nabitých kovových částic může působit jako past, kde zůstávají zachyceny kladné díry a ty následně rekombinují s elektrony. Působí tak jako rekombinační centra [10].

### 2.1.2.3.3 Polovodičové kompozity

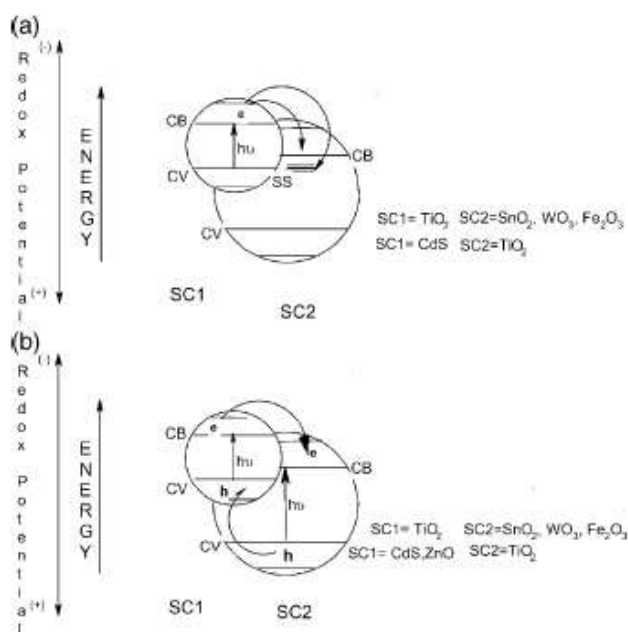
Propojení dvou polovodičů, které mají odpovídající energetické hladiny vodivostního a valenčního pásu tak, aby při jejich přiblížení bylo dosaženo větší efektivity separace náboje, slouží k prodloužení životnosti separovaných částic a ke zvýšení přenosu náboje na mezifázovém rozhraní k adsorbovaným molekulám. Polovodičové kompozity můžeme rozdělit na dva základní druhy.

1. Pouze jeden z polovodičů je ozařován (viz obr 9 a).
2. Účinkům záření jsou vystaveny oba polovodiče (obráz. 9 b).

V prvním případě jsou z negativnějšího vodivostního pásu zářením aktivovaného polovodiče fotogenerované elektrony injektovány do vodivostního pásu polovodiče neozařovaného. Přitom fotogenerované kladné díry zůstávají v aktivovaném polovodiči. Tento mezičásticový přenos elektronů vede k přenosu elektronů, který je za jistých podmínek nevratný.

Pokud jsou ozářeny oba polovodiče, elektrony jsou akumulovány v níže položeném vodivostním pásu jednoho polovodiče, zatímco díry jsou nahromaděny ve valenčním pásu polovodiče druhého.

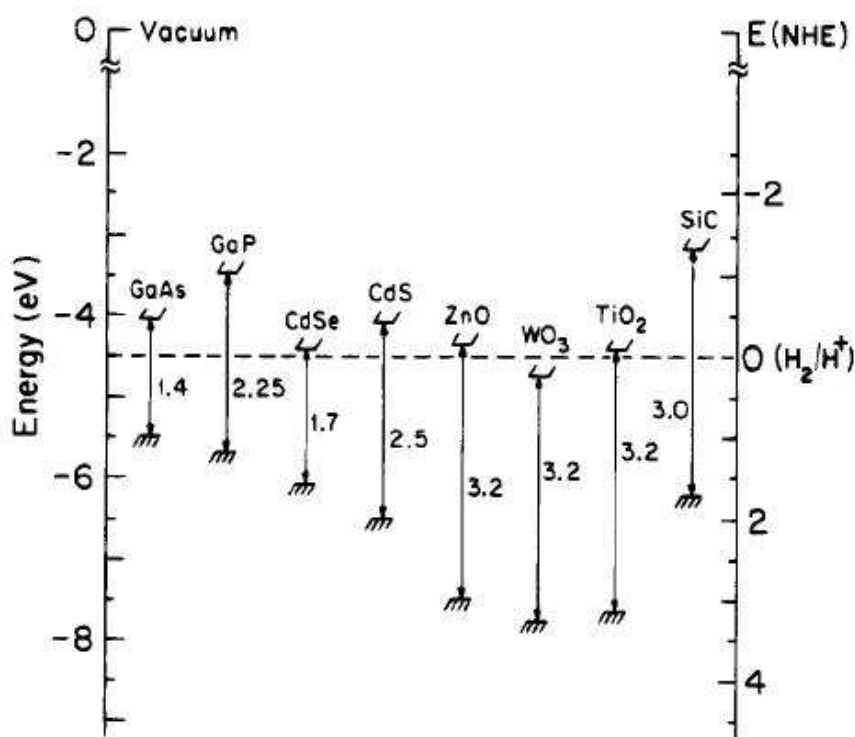
Určení správného umístění jednotlivých polovodičů (např. vhodné rozložení energetických hladin propojených fotokatalyzátorů) a optimální tloušťka krycího polovodiče jsou rozhodujícími faktory ovlivňující efektivitu fotoaktivity. Dalšími důležitými parametry při mezičásticovém přenosu elektronů jsou velikost a geometrie částic polovodiče a jeho povrchová struktura [10].



Obr. 9 Ukázka propojení dvou polovodičů s odpovídajícími energetickými hladinami [10]

## 2.2 Fotokatalyticky aktivní materiály

Fotoaktivní materiál je takový materiál, který při dodání potřebného množství energie umožňuje přechod elektronu z valenčního do vodivostního pásu a vytvoření tak oddělených elektrických center v těchto pásech. Oproti kovům nevykazují polovodiče překryv vodivostního a valenčního pásu, který podporuje rekombinaci párů elektron – díra. Existence zakázaného energetického pásu tedy zajišťuje dostatečnou životnost těchto fotogenerovaných párů tak, aby mohly difundovat k povrchu fotokatalyzátoru, kde se mohou účastnit redoxních reakcí. Energie dopadajícího záření musí být minimálně rovna rozdílu energií vodivostního a valenčního pásu polovodiče ( $h\nu \geq E_g$ ). Obr. 10 znázorňuje pozice (horní hranici valenčního pásu a spodní hranici vodivostního pásu) pro vybrané polovodiče.



Obr. 10 Pozice horní hranice valenčního pásu a spodní hranice vodivostního pásu pro vybrané polovodiče[1]

Schopnost polovodiče fotoindukovaného přenosu elektronu k adsorbované látce na povrchu fotokatalyzátoru je závislá na poloze hran energie valenčního a vodivostního pásu polovodiče. Energetická hladina na spodní hranici vodivostního pásu je v podstatě redukční

potenciál fotoindukovaných elektronů. Naproti tomu, energetická hladina horní hranice valenčního pásu určuje oxidační schopnost fotindukovaných děr. Obě hodnoty tedy vyjadřují schopnost fotoaktivního polovodiče podněcovat redukci nebo oxidaci na látkách adsorbovaných na jeho povrchu [1].

## 2.2.1 Polovodiče

Pevné látky se z hlediska elektrické vodivosti  $\sigma$  dělí na tři skupiny. Látky s nejvyšší vodivostí ( $\sigma > 10^4 \text{ S.m}^{-1}$ ) jsou kovy, materiály s velmi nízkou elektrickou vodivostí jsou izolanty ( $\sigma < 10^{-8} \text{ S.m}^{-1}$ ) a mezi nimi se nacházejí polovodiče. Jeden z hlavních rozdílů mezi kovem a polovodičem je ten, že u kovů elektrická vodivost klesá se stoupající teplotou, zatímco u polovodičů má tento jev opačný charakter. U polovodičů se nepřekrývají valenční a vodivostní pás, tak jako u kovů a vzniká mezi nimi zakázaný energetický pás ( $E_G$ ). Jednoduché schéma energetických hladin polovodiče je znázorněno na obr. 11. Jedná se o tzv. vlastní polovodič se zanedbatelným množstvím příměsí, které neovlivňují strukturu energetických pásů.

Elektrická vodivost polovodiče je dána následujícími vztahy:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = q\mu_n n + q\mu_p p \quad (10)$$

kde

$$n = N_C \left( \frac{E_C - E_F}{kT} \right) \quad (11)$$

je hustota elektronů ve vodivostním pásu a

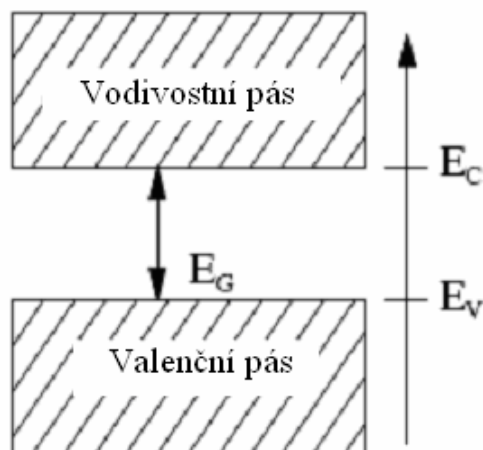
$$p = N_V \left( \frac{E_F - E_V}{kT} \right) \quad (12)$$

je hustota děr ve valenčním pásu polovodiče.

Hodnota Fermiho energie je dána vztahem:

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{N_V}{N_C} \right) \quad (13)$$

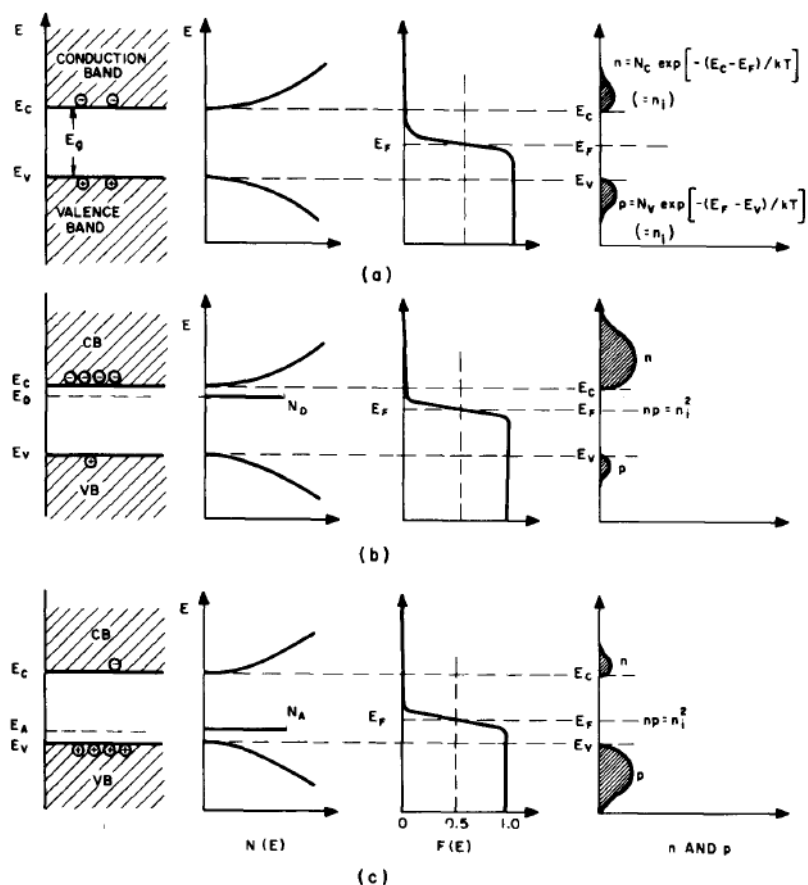
$q$  je elektronový náboj,  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  absolutní teplota,  $\mu_n$  a  $\mu_p$  je pohyblivost elektronů a děr,  $N_C$  a  $N_V$  jsou hustota obsazenosti stavů ve vodivostním a valenčním pásu,  $E_C$  je energie spodní hranice vodivostního pásu a  $E_V$  je hodnota energie horní hranice valenčního pásu (viz obr. 11).



*Obr. 11 Schéma energetické struktury polovodiče [77]*

Přidáme-li do čistého vodiče příměs vhodného materiálu typu donoru (nevlastní polovodič typu N) nebo typu akceptoru (polovodič typu P), dochází zároveň k vytvoření další energetické hladiny. Tato nově vytvořená energetická hladina (donorová), je v polovodiči typu n definována jako neutrální, pokud se v ní vyskytuje elektron a pozitivní, pokud je prázdná. Naopak u polovodiče typu P je tato hladina (akceptorová) označována jako neutrální, pokud je prázdná a negativní, pokud se na této hladině vyskytuje elektron.

**Fermiho energie** daného materiálu je energie kvantového stavu, který má pravděpodobnost 0,5, že bude zaplněn elektronem. Fermiho hladina ve vlastním polovodiči, tj. polovodiči bez příměsí, se nachází blízko  $\frac{1}{2}$  zakázaného pásu (obr. 12 (a)). Pokud jsou do čistého polovodiče přidány příměsové atomy, Fermiho hladina se musí přizpůsobit tak, aby byla zachována celková neutralita (obr. 12 (b) a 12 (c)), tzn. že celkový negativní náboj (elektrony a ionizované akceptory) musí být roven celkovému pozitivnímu náboji (kladné díry a ionizované donory). Energetické diagramy polovodiče typu N (donorové příměsi) a polovodiče typu P (akceptorové příměsi) a hustota energetických stavů jsou znázorněny na obr. 12.






Obr. 12 Schéma Fermiho energie v polovodiči [77]

## 2.2.2 Oxid titaničitý $\text{TiO}_2$

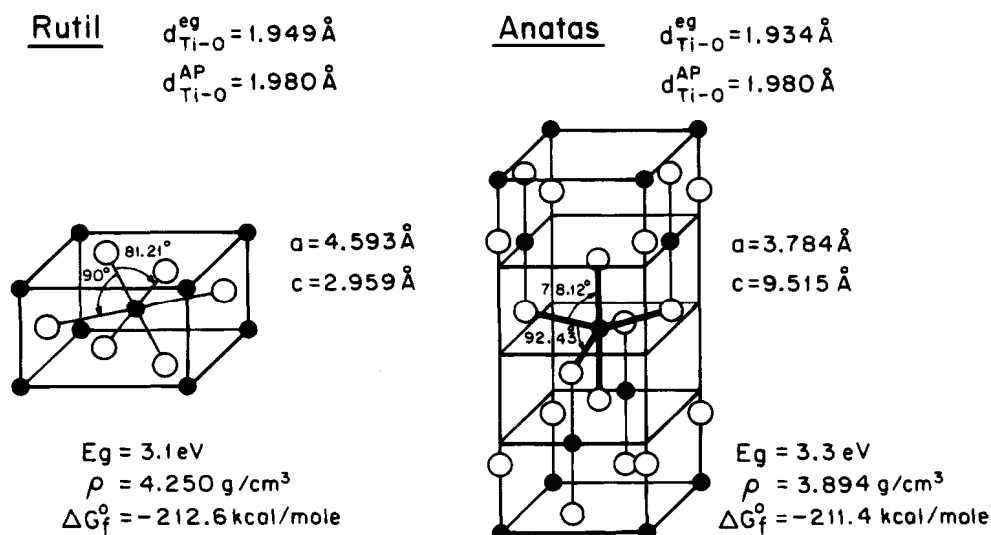
Oxid titaničitý  $\text{TiO}_2$  je chemická sloučenina kyslíku a titanu [78]. Titan je sedmým nejrozšířenějším kovem v zemské kůře [79] a patří mezi přechodové prvky skupiny IVB. Sloučeniny kovů této skupiny jsou známy svými mimořádnými fyzikálními vlastnostmi [80]. Nacházíme ho v přírodě zejména jako oxid titaničitý  $\text{TiO}_2$  a to v různých podobách – obvykle jako rutil, anatáz či brookit [79]. Tyto podoby jsou zobrazeny na obr. 13. Pro fotokatalytické aplikace jsou využívány dvě tyto formy  $\text{TiO}_2$  a to anatáz a rutil. Některé komerčně využívané práškové materiály s fotokatalytickým účinkem jsou směsí rutilu a anatázu. Např. Degussa P25 je složena z 80 – 90 % anatázu a zbývající množství je rutil. Tento poměr jednotlivých modifikací  $\text{TiO}_2$  zaručuje poměrně vysokou fotokatalytickou účinnost. Bylo prokázáno, že anatáz má vyšší aktivitu v případě  $\text{O}_2$  fotooxidace než rutil, ale nemusí tomu tak být u všech typů fotokatalytických procesů. Anatáz a rutil mají rozdílnou strukturu, a proto vykazují i rozdílné chemické vlastnosti [4].



		
<i>Obr. 13 Přírodní podoba a) anatázu [82]</i>	<i>b) rutilu [83]</i>	<i>c) brookitu [84]</i>

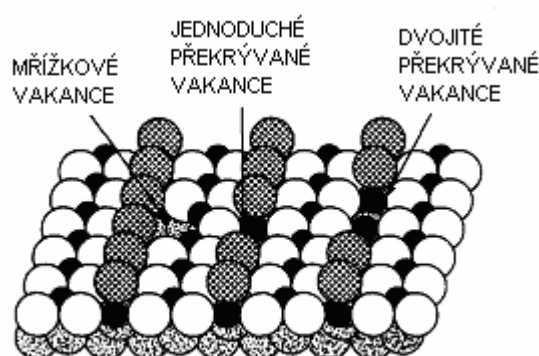
### 2.2.2.1 Krystalová struktura TiO<sub>2</sub>

Struktura rutilu a anatázu může být popsána na základě vazeb osmistěnného TiO<sub>2</sub>. Dvě krystalové struktury se liší deformací každého osmistěnníku a shromážděným vzorcem osmistěnných vazeb. Každý Ti<sup>4+</sup> iont je obklopený osmistěnníkem šesti O<sup>2-</sup> iontů. Vzdálenosti Ti – Ti v anatázu jsou větší (3,79 a 3,04 Å proti 3,57 a 2,96 Å v rutilu) zatímco vzdálenost Ti – O je kratší než u rutilu (1,934 a 1,980 Å v anatázu proti 1,949 a 1,980 Å v rutilu). V rutilové struktuře je každý osmistěnník v kontaktu s 10 sousedními osmistěnníky, v anatázové struktuře je každý osmistěnník v kontaktu s 8 sousedními osmistěnníky, viz obr. 14.



*Obr. 14 Mřížková struktura rutilu a anatázu [1]*

Struktura povrchu oxidu titaničitého v souvislosti s jeho fotokatalytickou aktivitou byla nejrozsáhleji studována na povrchu monokrystalu rutilu s orientací krystalové roviny (110). Jedná se o termodynamicky nejstabilnější orientaci roviny povrchu. Studium těchto struktur ukázalo, že skladba elektronových energetických pásů téměř ideálního  $\text{TiO}_2$  povrchu je v podstatě stejná jako v celém objemu rutilu. Struktura těchto pásů byla určena pomocí fotoemise a inverzní fotoemise. Ty prokázaly, že zaplněný valenční pás se pohybuje v oblasti přibližně 6 eV a je složen z O 2p orbitalů a prázdný vodivostní pás se skládá z Ti 3d, 4s a 4p orbitalů. Ti 3d orbital dominuje nejnižší části vodivostního pásu. Důležitou roli ve fotokatalytických dějích hrají také vakance na povrchu materiálu. Na obr. 15 jsou znázorněny 3 typy těchto vakancí.



Obr. 15 Druhy vakancí ve struktuře [1]

Na povrchu rutilu (110), který obsahuje tyto vady, objevil Henrich a kol. hydroxylové skupiny, které se vytvořily po adsorpci  $\text{H}_2\text{O}$ . Adsorbovaná molekula  $\text{H}_2\text{O}$  tedy reaguje s atomem kyslíkového můstku za vzniku dvou OH skupin. Další studie byly provedeny i na povrchu (101) monokrystalu anatázu a anatázu polykrystalického a ukázalo se, že princip fotokatalytických procesů je velmi podobný fotokatalytickým dějům probíhajícím na povrchu rutilu [85].

### 2.2.2.2 Vlastnosti $\text{TiO}_2$

Oxid titaničitýmu je věnována velká pozornost díky jeho chemické stabilitě, nízké ceně a dalším výhodným vlastnostem.  $\text{TiO}_2$  není toxický, nemetabolizuje, není karcinogenní. Jeho vysokého indexu lomu se využívá při přípravě antireflexní vrstvy křemíkových solárních článků a v mnoha optických přístrojích.

V ideálním případě je oxid titaničitý izolant, ale v důsledku výskytu tzv. bodových poruch v jeho krystalové mřížce, se chová jako polovodič.  $\text{TiO}_2$  jako polovodič je citlivý na světlo a absorbuje záření v blízké ultrafialové (UV) oblasti.

Dalšími zajímavými vlastnostmi  $\text{TiO}_2$  jsou poměrně vysoká tvrdost, výborná odolnost proti otěru, vynikající odolnost proti korozi, nízký koeficient tření, transparentnost, chemická inertnost, možnost vytvářet nestechiometrické sloučeniny v širokém rozsahu, polovodičová vodivost, vybrané optické vlastnosti – transmise ve viditelné oblasti a reflexe v infračervené oblasti spektra [20], fotokatalytické vlastnosti a superhydrofilita [1].

Tab. 1. Vlastnosti přírodních forem  $\text{TiO}_2$  [20]

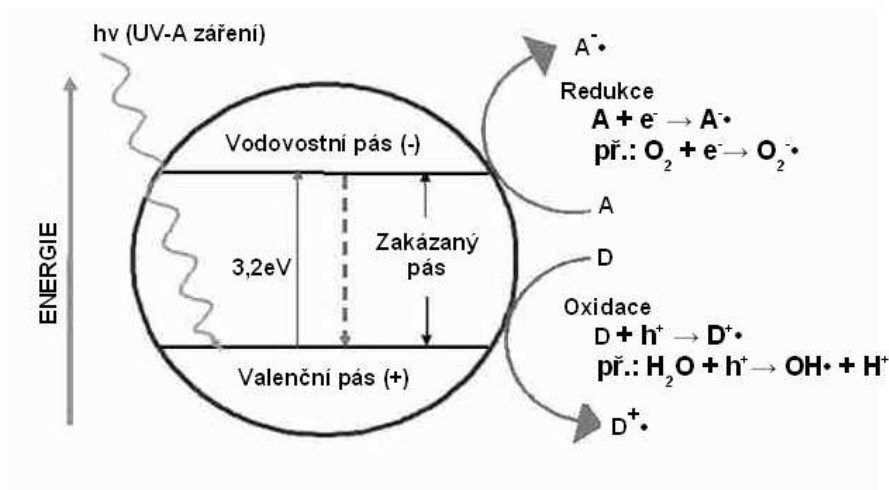
Vlastnosti	Rutil	Anatáz	Brookit
Kryst. forma	tetragonální	tetragonální	rombický
Mol. hmotnost [g.mol <sup>-1</sup> ]	78,89	78,89	78,89
Měrná hustota	4,2	3,9	4,1
Refr. index	2,71	2,52	2,6
Tvrdost	6,0-7,0	5,5-6,0	5,5-6,0
Mřížková konst. [Å]	4,58	3,78	9,18
Bod tání [K]	2131	transf. na rutil	2098
Energie [eV]	3,0	3,4	3,1
Absorpční hrana [nm]	413	388	-
Gibbsova volná en. [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	-889,406	-883,266	-

### 2.2.2.3 Fotokatalýza na oxidu titaničitém

Důležitou vlastností oxidu titaničitého je fotokatalytická aktivita. Na obr. 16 je zobrazen princip  $\text{TiO}_2$  fotokatalýzy. Předpokládá se, že probíhá v těchto základních krocích:

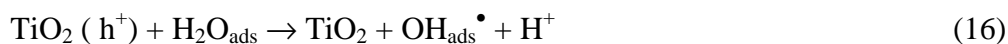
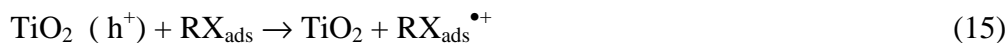
1. absorpce UV-A záření s vlnovou délkou menší než 388 nm
2. excitace elektronů z valenčního do vodivostního elektronového energetického pásu přes zakázaný pás 3,2 eV
3. vznik párů elektron-díra
4. reakce elektronů s akceptory elektronů a redukce této látky (především s molekulami kyslíku za vzniku superoxidových aniontů ( $\bullet\text{O}_2^-$ ))
5. reakce „děr“ s donory elektronů a oxidace této látky (především s molekulami vody za vzniku hydroxylových radikálů ( $\bullet\text{OH}$ ))

6. reakce silně reaktivních produktů – radikálů – s organickými látkami a mikroorganismy [2,3].
7. rozklad organických látek a mikroorganismů



Obr. 16 Princip  $\text{TiO}_2$  fotokatalýzy [1]

Fotokatalýza zahrnuje tyto reakce, viz rovnice 14–19: oxidaci a oxidické štěpení, redukci, geometrickou a valenční isomeraci, substituci, kondenzaci a polymeraci [30].



#### 2.2.2.4 Hydrofilita a superhydrofilita

Důsledkem absorpce UV záření  $\text{TiO}_2$  fotokatalyzátorem je, kromě výše zmíněného rozkladu organických látek, také reakce vedoucí k tvorbě povrchových OH skupin. Přítomnost OH skupin zvyšuje povrchovou energii, což vede ke zvýšení hydrofility povrchu, které může dosáhnout až mezního vysoce hydrofilního stavu, tzv. superhydrofility [2, 86].

Zvýšená hydrofilita (resp. superhydrofilita) indukovaná UV zářením je průvodním jevem fotokatalytické reakce na povrchu oxidu titaničitého a tudíž s ní blízce souvisí. Proto měření smáčivosti (hydrofility) povrchů  $\text{TiO}_2$  nám může přinést nové zajímavé poznatky o tomto komplikovaném procesu.

### 3 Cíle práce

Tato disertační práce byla zaměřena na přípravu, fotokatalytické testování, charakterizaci a využití fotokatalyticky aktivních materiálů na bázi oxidu titaničitého. Cíle disertační práce lze shrnout do následujících bodů.

- Příprava fotokatalyticky aktivních vrstev na bázi oxidů titanu za nízkých teplot metodou PVD (DC reaktivním magnetronovým naprašováním).
- Optimalizace depozičních parametrů s ohledem na nízkou teplotu depozice pro získání co nejvyšší fotokatalytické aktivity.
- Dopování  $\text{TiO}_x$  vrstev in situ ušlechtilými kovy (stříbrem, zlatem a mědí) za účelem zvýšení jejich fotokatalytické aktivity.
- Depozice fotokatalyticky aktivních vrstev metodou plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD).
- Důkladná charakterizace všech připravených materiálů, testování jejich fotokatalytických a funkčních vlastností (optické vlastnosti, hydrofilita, morfologie, chemické složení, struktura).

### 4 Použité experimentální metody

Uvedené výsledky a data byly naměřeny v letech 2005 až 2008 v Laboratořích povrchového inženýrství na Katedře materiálu Fakulty strojní na Technické univerzitě v Liberci a v laboratořích FEMTO-ST na L'École Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques (ENSMM) v Besanconu, Francie.

Experimentální část je koncipována jako shrnutí výsledků měření, charakterizačních technik a popisu jednotlivých postupů a instrumentálního uspořádání. Experimentální postupy, analytické charakteristiky a popisy použitých zařízení jsou popsány v úvodu každé dílčí řešené problematiky. Diskuse výsledků jsou uvedeny v rámci jednotlivých kapitol a jsou také shrnuty v závěru této části disertační práce.

Experimentální část se odvíjí ve dvou základních liniích. První se věnuje tenkým vrstvám na bázi oxidu titaničitého deponovaným metodou PVD (DC reaktivním magnetronovým naprašováním) a in situ dopovaných ušlechtilými kovy, zlatem, stříbrem a mědí. Druhá část je věnována  $\text{TiO}_x$  vrstvám vytvářeným metodou PECVD, především jejich hydrofilitě. Obě linie jsou provázány fotokatalytickými vlastnostmi vrstev na bázi oxidu titaničitého.

## **4.1 Vrstvy $\text{TiO}_x$ připravené metodou PVD a dopované ušlechtilými kovy**

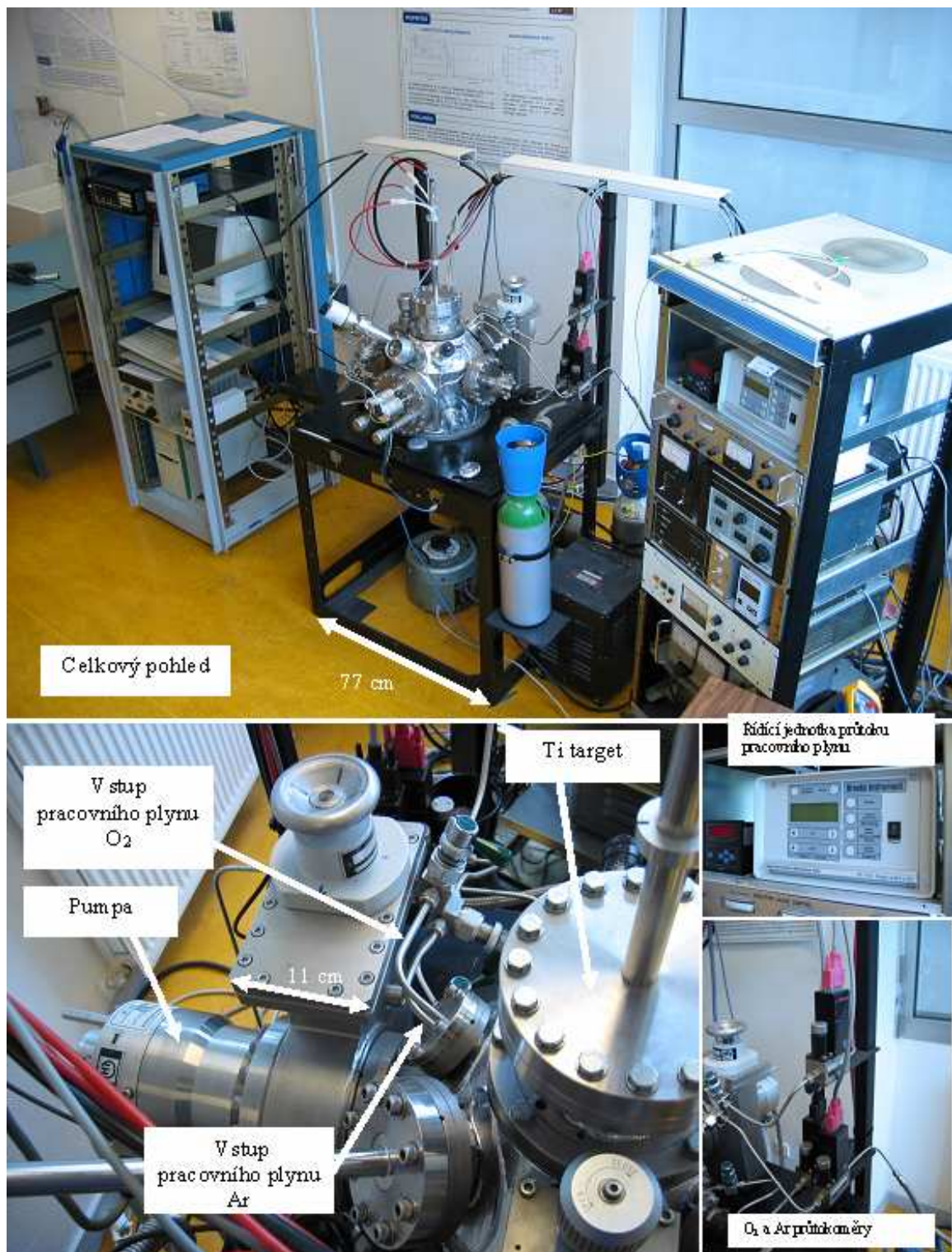
Depozice tenkých  $\text{TiO}_x$  vrstev dopovaných ušlechtilými kovy metodou DC reaktivního magnetronového naprašování a následné analýzy byly prováděny ve spolupráci s Institutem FEMTO-ST, L'École Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques de Besancon (ENSMM), Francie.

### **4.1.1 Depozice vrstev metodou PVD**

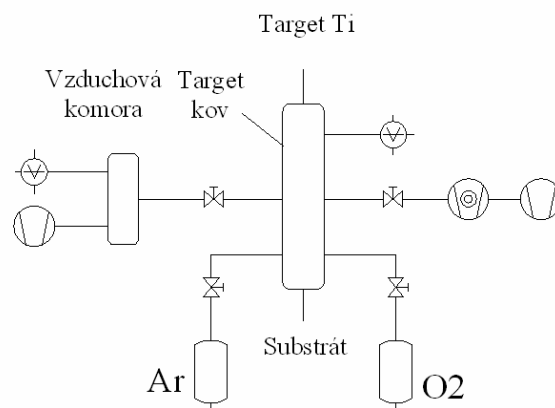
Vrstvy byly vytvářeny metodou PVD – DC reaktivním magnetronovým naprašováním a in situ dopovány ušlechtilými kovy: stříbrem, mědí a zlatem. Na obr. 18 znázorněno schéma aparatury, na obr. 17 pak naprašovací vakuový systém v laboratořích FEMTO-ST, v Besanconu.

Pro nanášení vrstev byly použity dva kovové targety, jeden z titanu, druhý z ušlechtilého kovu (stříbro, zlato nebo měď) o průměru 50 mm a tloušťce 5 mm. Vzdálenost mezi targety a substrátem byla fixována ve vzdálenosti 65 mm a sklon targetu z ušlechtilého kovu činil  $40^\circ$ . Objem vakuové komory byl 50 l. Pro vyvinutí vhodného vakua byla použita turbomolekulární pumpa LEYBOLD TURBOVAC 150, sací rychlost 0 – 120  $\text{l.s}^{-1}$ . Řídící jednotka pro vpouštění pracovních plynů byla od firmy BROOKS 0154 a průtokoměry BROOKS 5850S. Při procesu naprašování byl používán DC generátor ADVANCED ENERGY 1KV DC. Před každou depozicí byly substráty očištěny etanolem.





Obr. 17 Vakuový systém pro magnetronové naprašování v laboratořích FEMTO-ST, ENSMM, Besancon, Francie



Obr. 18 Schéma naprašovacího systému v laboratořích FEMTO-ST, ENSMM, Besancon, Francie

#### 4.1.1.1 Depoziční podmínky

Nanášení tenkých vrstev  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$ ,  $\text{TiO}_x/\text{Cu}$  a  $\text{TiO}_x/\text{Au}$ , bylo prováděno na skleněné a křemíkové substráty. Depozice vrstev probíhala za konstantního tlaku, který se pohyboval v rozmezí 0.25 až 0.4 Pa. Jako pracovní plyny byly použity argon (Ar) a kyslík ( $\text{O}_2$ ). Na titanovém targetu bylo udržováno konstantní napájení 200 mA, na kovovém targetu se hodnota napájení měnila v rozmezí 1 – 25 mA. Tím bylo regulováno množství kovových částic ve vrstvě. V průběhu depozice byly v pravidelném časovém úseku sledovány a zaznamenávány hodnoty napětí  $U_{\text{Ti}}$ ,  $U_{\text{Ag}}$ ,  $U_{\text{Cu}}$ ,  $U_{\text{Au}}$  na obou targetech [V] a tlak [mbar]. Tím byla zajištěna kontrola stability celého procesu a pomocí napětí na targetech sledována intenzita odprašování. Teplota substrátu nepřekročila  $70^\circ\text{C}$ . Parametry depozice jsou shrnuty v tabulce 2.

Tab. 2. Depoziční parametry

Target	Napájení targetu [mA]		Čas depozice [hod]	Průtok Ar [sscm]	Průtok $\text{O}_2$ [sscm]	Tlak [Pa]	Teplota [ $^\circ\text{C}$ ]
	Ti	Ag, Au, Cu					
Ag	200	1 – 20	2	2	0.8	0.25 – 0.4	< 70
Cu	200	1 – 25	2	2	0.8	0.25 – 0.4	< 70
Au	200	1 – 20	2	2	0.8	0.25 – 0.4	< 70



## 4.1.2 Testování fotokatalytických vlastností

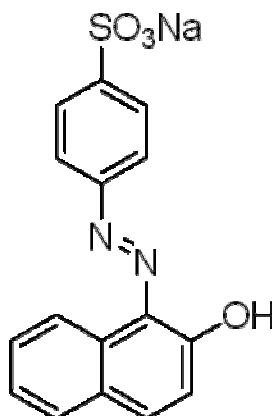
Fotokatalytická aktivita vrstev byla testována v rámci mé stáže ve Francii. Zde mi bylo umožněno testování fotokatalytických vlastností na průtočném reaktoru, pomocí kterého je možné poměrně rychle a přesně určit míru fotokatalytické aktivity daného materiálu. V současné době probíhá vývoj podobného reaktoru i v našich Laboratořích povrchového inženýrství na Technické univerzitě v Liberci.

### 4.1.2.1 Výběr vhodné modelové látky pro fotokatalytický rozklad

Pro zjišťování fotokatalytické aktivity deponovaných vrstev je důležitý vhodný výběr modelové látky pro fotokatalytický rozklad. Tyto látky musí splňovat následující parametry:

- Absorpční pás modelové látky ve viditelné oblasti by měl mít přiměřený molární absorpční koeficient ( $10^4$ – $10^5$  mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>)
- Modelová látka by měla mít zanedbatelnou absorpci v UV oblasti (320 – 390 nm), aby nepodléhala přímé fotolýze
- Meziprodukty fotokatalytické degradace by neměly absorbovat světlo v UV oblasti a dále v oblasti, kde absorbuje samotný fotokatalyzátor
- Meziprodukty fotokatalytické degradace by neměly absorbovat ve viditelné oblasti světla, kde absorbuje výchozí modelová látka. Pak může být koncentrace v průběhu degradace přesně stanovována metodou absorpční spektroskopie
- Nízká adsorpce modelové látky. To znamená, že fotokatalytická degradace nebude zahajována přímým přenosem náboje z polovodičové částice, ale iniciována atakem primárně fotogenerovaného hydroxylového radikálu. Takovýto mechanismus je typický pro velkou většinu organických škodlivin, a proto lze výsledek testu fotokatalytické aktivity pokládat za dostatečně reprezentativní. Nízké adsorpce je možno docílit například použitím barviva iontové povahy s nábojem téže polarity, jakou nese nabitý amfoterní povrch oxidu titaničitého při daném pH.

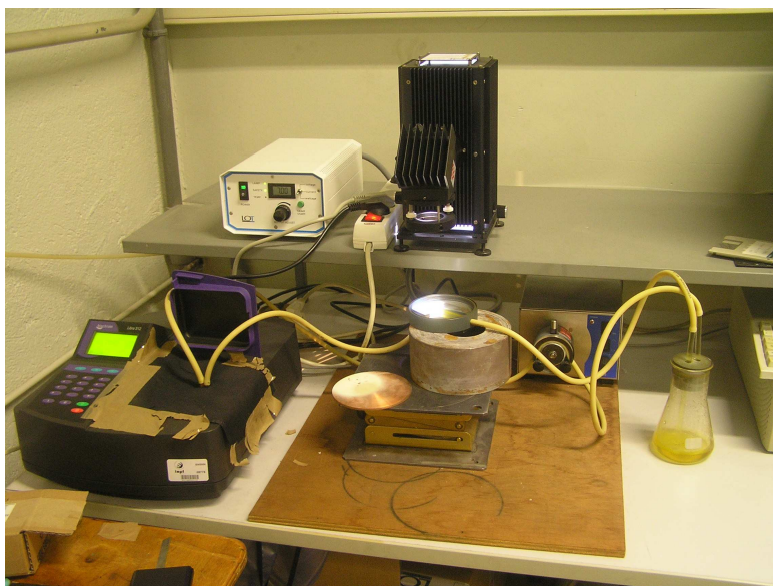
Všem těmto požadavkům vyhovuje organické barvivo **Acid orange 7** (AO7) C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>4</sub>S (4-((2-hydroxy-1-naftyl)azo) benzensulfonan sodný), a proto bylo vybráno jako modelová organická látka pro fotokatalytický rozklad na TiO<sub>2</sub> vrstvách. Strukturní vzorec AO7 je na obr. 19. Absorpční maximum této látky je při 485 nm. Kinetika fotokatalytické degradace barviva byla sledována metodou absorpční spektrofotometrie na UV/VIS.



*Obr. 19 Strukturní vzorec organického barviva ACID ORANGE 7[30]*

#### 4.1.2.2 Metodika měření fotokatalytické aktivity

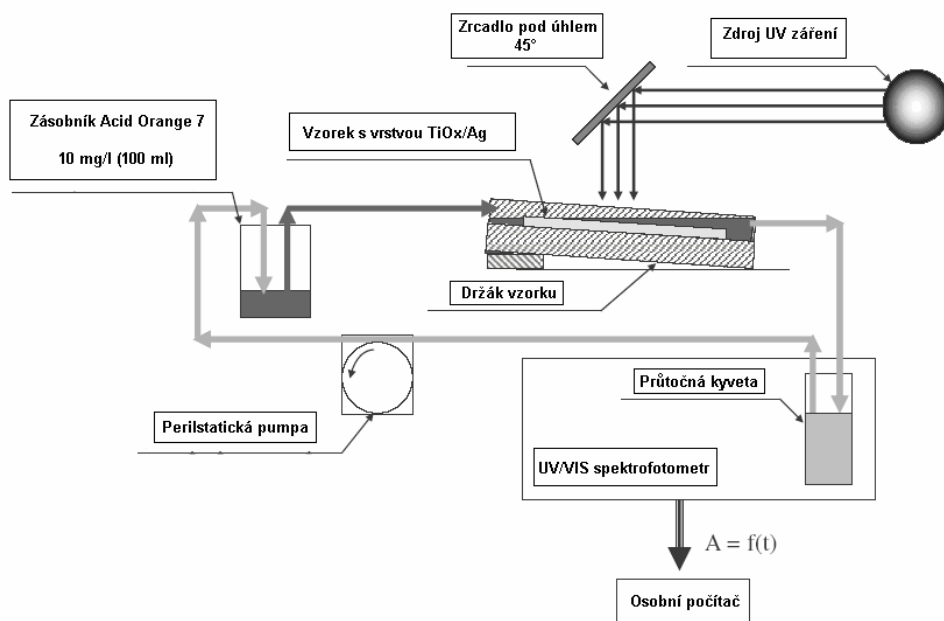
Měření fotokatalytické aktivity bylo prováděno ve spolupráci s laboratoří Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, U.M.R. CNRS 7570, Ecole des Mines de Nancy, Francie. Fotoaktivita  $\text{TiO}_2$  vrstev dopovaných ušlechtilými kovy byla testována na průtočném fotoreaktoru (viz obr 20).



*Obr. 20 Průtočný fotoreaktor pro měření fotokatalytické aktivity*

Modelovou látkou pro fotokatalytický rozklad bylo organické barvivo ACID ORANGE 7 (AO7) s koncentrací 20 mg/l. Jako zdroj záření byla použita xenonová UV zářivka (XE 150W EASYSOURCE od firmy LOT-ORIEL). Pro měření absorbance, jejímž prostřednictvím byl určován pokles koncentrace AO7 a poté vypočtena rychlost fotokatalytického rozkladu, byl použit UV/VIS spektrofotometr Libra S12 BIOCHROM s průtočnou kyvetou. Optimální průtok

barviva byl zajištěn peristaltickou pumpou VL 500 Basic VERDER. Schéma měřícího zařízení je na obr. 21.



Obr. 21 Schéma měřícího zařízení pro určování fotokatalytické aktivity [41]

Vzorky byly ozařovány po dobu 30 minut a změna absorbance, resp. koncentrace modelové látky byla zaznamenávána každých 6 s pomocí software vyvinutého v laboratořích Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, Nancy.

Kinetika fotokatalytického rozkladu byla hodnocena ze změny koncentrace AO7 jako funkce času. Při určování rychlosti fotokatalytického rozkladu bylo využito Lambert-Beerova zákona, který uvádí, že absorbance  $A$  je přímo úměrná koncentraci daného roztoku.

$$\text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = aCl \quad (20)$$

kde  $a$  je molární absorpční koeficient (konstanta specifická pro danou látku při určité vlnové délce),  $C$  je koncentrace a  $l$  optická dráha prostředí, tj. měrné kyvety. Dle rovnice 20 je patrné, že závislost absorbance vykazuje lineární závislost na koncentraci modelového roztoku.

Určení rychlosti fotokatalytického rozkladu je založeno na tom principu, že rozklad barviva je provázen poklesem koncentrace a tudíž i absorbance. Proto vztah mezi poměrem absorbance v čase  $t = 0$  ( $A_0$ ) a absorbance v okamžitém čase ( $A$ ) a koncentrací lze vyjádřit následujícím vztahem:

$$\frac{A_0}{A} = \frac{C_0}{C} \quad (21)$$

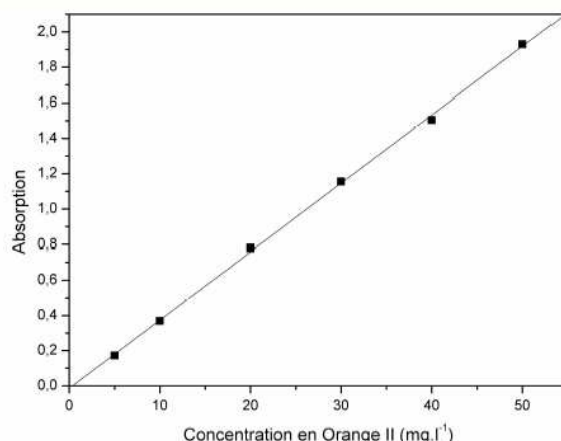
Pokud se i nadále budeme pohybovat v oblasti nízkých koncentrací, integrací rovnice (2 a 4, viz kap. 2.1.1.2) v mezích  $C_0$  (počáteční koncentrace) a  $C$  (koncentrace v okamžitém čase), získáme následující vztah:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = K't \quad (22)$$

kde  $K'$  je rychlostní součinitel charakterizující míru fotokatalytické aktivity. Z této rovnice a předchozích znalostí již můžeme snadno odvodit následující vztah pro absorbanci, koncentraci a rychlostní součinitel:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K't = \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \quad (23)$$

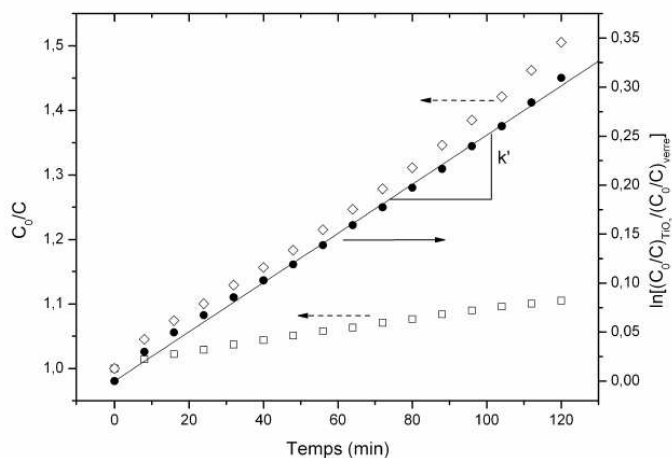
Přirozený logaritmus poměru  $A_0/A$  jako funkce času je přímka, jejíž sklon je roven hodnotě  $K'$ . Je tedy zřejmé, že pomocí hodnoty  $K'$  lze určit míru fotokatalytické aktivity daného materiálu. Na obr. 22 je znázorněna lineární závislost absorbance na koncentraci AO7.



Obr. 22 Lineární závislost koncentrace modelové látky AO7 na absorbanci při  $\lambda = 485 \text{ nm}$  [41]

Při měření fotokatalytické aktivity v průtočném reaktoru je třeba vzít v úvahu různé aspekty, které mohou mít vliv na výsledky měření (podmínky měření, ulpívání organického roztoku na stěnách reaktoru, vypařování roztoku apod.). Proto je první měření provedeno na čistém skle a poté je měřena absorbance u deponovaných vrstev. Pro každou měřenou vrstvu je spočítán poměr  $(C_0/C)_{\text{TiO}_x}$ . Tento poměr koncentrací je potom dělen poměrem koncentrací získaných z měření čistého skla  $(C_0/C)_{\text{sklo}}$ . V souladu s rovnicí (23) je vztah  $\ln \frac{(C_0/C)_{\text{TiO}_x}}{(C_0/C)_{\text{sklo}}}$

vynesen do grafu jako funkce času a je vypočten sklon přímky  $K'$ . Příklad výpočtu je uveden na obr. 23 [41].



Obr. 23 Princip měření koncentrace a určování  $K'$ :  $\diamond$  naměřená koncentrace na čistém skle,  $\square$  naměřené hodnoty koncentrace na deponovaných vrstvách  $\text{TiO}_2$ ,  $\bullet$  poměr koncentrací  $\ln[(C_0/C)_{\text{TiO}_2}/(C_0/C)_{\text{verre}}]$  jako funkce času [41]

### 4.1.3 Charakteristika chemického složení, morfologie a struktury vrstev

#### 4.1.3.1 Rentgenová difrakce (XRD)

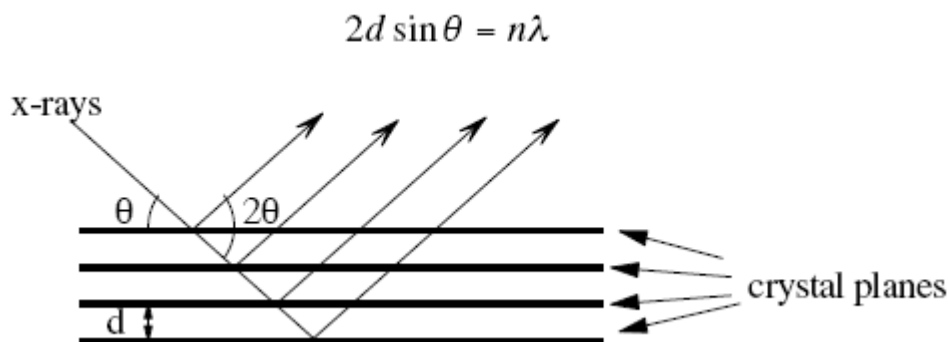
Pro analýzu krystalické struktury vrstev byla použita metoda analýzy rentgenovou difrakcí s malým úhlem dopadu, která je velmi vhodná pro testování tenkých vrstev. Měření bylo provedeno ve spolupráci s Fyzikálním ústavem AVČR na přístroji difraktometer X'Pert PRO, od firmy PANalytical. Podmínky měření: záření:  $\text{Co}$  - lampa - vlnová délka  $\lambda = 0.1789 \text{ nm}$ , paralelní svazek, Göbelovo zrcadlo v dopadajícím svazku (Göbel mirror in incident beam), konstatní úhel dopadu  $3^\circ$ .

Princip rentgenové difrakční analýzy spočívá v tom, že rentgenové záření se při dopadu na látku z malé části odráží a rozptyluje se na částicích krystalové mřížky, z větší části však vstupuje do látky, kde se rozptyl opakuje na částicích dalších mřížkových rovin. Při určitém úhlu dopadu se interferencí zesilují paprsky rozptýlené na rovnoběžných rovinách krystalové mřížky, šíří-li se s rozdílem drah rovným celistvému násobku vlnové délky záření. Tento jev se řídí Braggovou podmínkou pro reflexy rentgenového záření na krystalové mřížce. Ze změřeného

úhlu lze vypočítat vzdálenost mřížkových rovin krystalu dosazením vlnové délky prošlého rentgenového záření do Braggovy rovnice (obr. 24).

$$2d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda \quad (24)$$

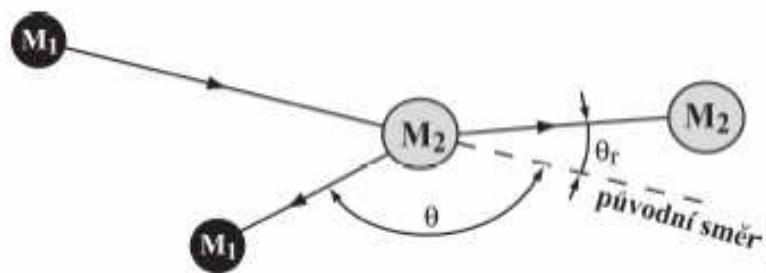
kde  $n$  je malé celé číslo,  $\lambda$  je vlnová délka RTG záření,  $\Theta$  je úhel mezi dopadajícím zářením a rovinou krystalu a  $d$  je vzdálenost krystalografických rovin rovnoběžných s reflektující plochou krystalu [87].



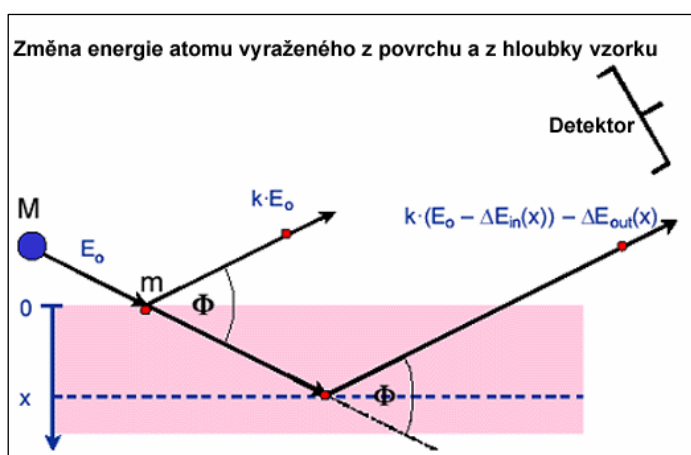
Obr. 24 Princip rentgenové difrakce [87]

#### 4.1.3.2 Ruthefordova spektroskopie (RBS)

Metoda RBS je nedestruktivní analytická technika, která je hojně využívána pro studium tenkých, řádově nm, vrstev až po multi-vrstevnaté systémy o tloušťce desítek mikrometrů. Rovněž je vhodná pro studium materiálů jak amorfních, tak krystalických, které jsou připravovány nejrůznějšími metodami. Metoda RBS je založená na registraci energetických spekter pružně rozptýlených částic a je vhodná pro stanovení hloubkových koncentračních profilů prakticky všech prvků. RBS je založena na principu pružného odrazu iontů od těžších matricových atomů. Spektrum zpětně odražených iontů je měřeno polovodičovými detektory s povrchovou bariérou. Velikost energie zpětně odražených iontů, které jsou detekovány pod určitým úhlem vůči směru dopadajícího svazku, je ovlivněna ztrátou energie vlivem změny hybnosti při srážce s jádrem atomu vzorku a ztrátě energie způsobené průchodem částice v krystalové mřížce vzorku. Detekční limity metody RBS se pohybují v rozmezí  $10^{13}$ – $10^{15}$  atomů/cm<sup>2</sup>, hloubkové rozlišení činí průměrně 10 nm, ve vhodné geometrii měření může být i zlepšeno. Metoda ERDA je založena na detekci atomů vyražených těžšími dopadajícími ionty. Při vhodné zvolené geometrii lze detekovat vyražené částice a měřením spektra jejich energií a četností lze stanovit hloubkový profil detekovaného prvku s přesností na 0.1-0.5 at. % a hloubkovým rozlišením okolo 40 nm [88].



Obr. 25 Pružný rozptyl iontů s hmotností  $M_1$  na jádrech s hmotností  $M_2$ ,  $\theta_r$  - úhel zpětného rázu  
a  $\theta$  - úhel rozptylu [88]



Obr. 26 Schematický náhled na geometrii metody využívající těžší projektilový iont, který  
elasticky vyráží lehčí částice ze vzorku [88]

#### 4.1.3.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Činnost skenovacího elektronového mikroskopu je založena na použití úzkého svazku elektronů emitovaných ze žhavené katody a urychlovaných v elektronové trysce tvořené systémem katoda – Wehneltův válec – anoda. Paprsek je dále zpracován elektromagnetickými čočkami a je rozmítán po povrchu pozorovaného objektu. Synchronně s tímto svazkem elektronů je rozmítán elektronový svazek paprsku v pozorovací obrazovce. Interakcí elektronového svazku s povrchem pozorovaného objektu vznikají sekundární elektrony. Tyto po detekci a zesílení modulují jas elektronového paprsku v pozorovací obrazovce, takže na obrazovce vznikne obraz odpovídající povrchu pozorovaného vzorku.

Rozlišujeme 4 skupiny elektronů opouštějící povrch vzorku:

- 1) zpětně odražené elektrony – poskytují informaci o topografii (reliéfu) vzorku a o

materiálovém složení. Jejich rozlišovací schopnost je 50 – 200 nm.

2) Sekundární elektrony – poskytují informaci převážně topografickou. Rozlišovací schopnost je 5 – 15 nm.

3) Augerovy elektrony – jsou vyraženy z materiálu a zjištěním jejich energie lze provádět prvkovou (kvalitativní) analýzu

4) Primární elektrony – detekují se jako u transmisního elektronového mikroskopu [89].

#### 4.1.3.4 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Transmisní elektronový mikroskop je možné popsat jako složité technické zařízení, které umožňuje pozorování preparátů do tloušťky 100 nm při vysokém zvětšení a s velkou rozlišovací schopností. Viditelný obraz se vytváří na fluorescenčním stínítku svazkem elektronů, které prošly studovaným vzorkem, nebo které ve vzorku difraktovaly. Zdrojem proudu elektronů je kovová katoda, která po rozžhavení vysílá elektrony urychlované el. polem o napětí 50-200 kV. Proud elektronů prochází tzv. elektronovou čočkou, kterou tvoří el. pole zvláštního kondenzátoru, nebo mag. pole cívky. Tato elektronová čočka soustřeďuje elektrony na pozorovaný předmět (preparát). Vrstva preparátu musí být velmi tenká, přibližně 1 μm, aby nepohlcovala elektrony. Proud elektronů pak prochází další elektronovou čočkou – objektivem a vytvoří první elektronový obraz. Část tohoto obrazu se elektronovou čočkou – projektivem znovu zvětší a výsledný obrazec se promítá buď na stínítko pokryté vrstvou luminoforu, nebo se zachytí na fotografické desce či filmu. Tyto a samozřejmě i další součásti elektronového mikroskopu jsou uloženy ve vzduchotěsné válcové nádobě, z níž je vyčerpán vzduch, aby se proud elektronů nezeslaboval [90].

#### 4.1.3.5 UV/VIS spektrofotometrie

**Ultrafialovo-viditelná spektroskopie** (zkratka *UV/VIS spektroskopie*) je klasická metoda analytické chemie patřící mezi elektromagnetické spektroskopické metody [91].

Princip metody UV/VIS spektrofotometrie je založen na absorpci UV a VIS záření danou látkou, které v ní způsobuje přechody valenčních elektronů ze základního do excitovaného stavu. Množství záření, které prošlo materiálem, se označuje jako transmitance (lat. *transmitto* – převádím, propouštím). Ta je definována:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (25)$$

kde  $I_0$  je intenzita světla, vstupující do materiálu a  $I$  je intenzita světla ze vzorku vystupujícího.

Transmitance roztoku, který obsahuje barevnou látku, záleží na:



1. vlastnostech absorbující látky
2. vlnové délce procházejícího světla
3. množství absorbující látky, tj. na její koncentraci v roztoku a na tloušťce kyvety.

Závislost transmitance na těchto veličinách lze vyjádřit matematicky. Za předpokladu, že použijeme monochromatického záření, platí:

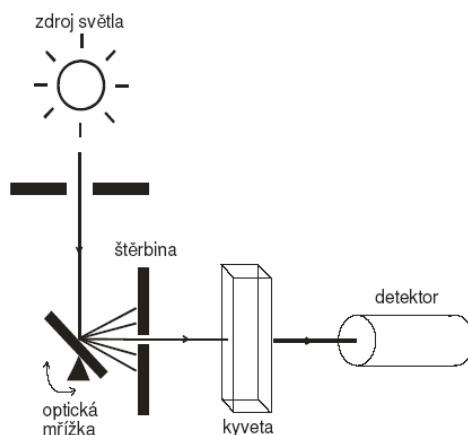
$$T = 10^{-aCl} \quad (26)$$

kde  $T$  je transmitance,  $a$  je molární dekadický absorpční koeficient (konstanta specifická pro danou látku při určité vlnové délce),  $C$  je koncentrace a  $l$  optická dráha (tloušťka kyvety). Algebraickými úpravami lze transmitanci vyjádřit:

$$\log T = -aCl \quad (27) \quad \text{nebo} \quad -\log T = aCl \quad (28)$$

Nutnou podmínkou pro to, aby látka absorbovala záření ve viditelné nebo dlouhovlnné části ultrafialové oblasti, ve které se spektra běžně měří (zhruba  $\lambda = 200 \div 800$  nm), je přítomnost valenčních elektronů o dostatečně nízké excitační energii v její molekule. Pokud molekula neobsahuje funkční skupinu s takovými elektrony (tzv. chromofor), pak v této oblasti záření neabsorbuje. Tak je tomu v případě vody, nasycených uhlovodíků, alkoholu, etheru, esteru, kyselin, apod. Tyto látky jsou proto vhodnými rozpouštědly pro měření spekter látek, které v této oblasti absorbují. Silná absorpce v oblasti nad 220 nm svědčí většinou o přítomnosti látek s konjugovanými dvojnými vazbami nebo s aromatickými skupinami, jejichž elektrony mají poměrně nízkou hodnotu excitační energie.

Závislost propustnosti nebo absorbance na vlnové délce záření představuje absorpční spektrum vzorku. Při měření celého absorpčního spektra používají spektrofotometry mřížkový monochromátor, který dovoluje kontinuálně měnit vlnovou délku měření v širokém intervalu. Spektrofotometry se sestávají ze tří základních částí: a) zdroje zářivé energie (obvyklé dva - halogenová žárovka pro UV a deuteriová výbojka pro VIS oblast), b) filtru nebo mřížky pro izolaci úzkého pásma zářivé energie (monochromátor), c) detektoru měřícího zářivou energii propuštěnou vzorkem (fotonky, fotonásobiče, diodová pole). Mezi filtr, resp. mřížku a detektor se vkládá kyveta s roztokem měřeného vzorku. Zjednodušené schéma spektrofotometru je znázorněno na obrázku 27 [30, 92].



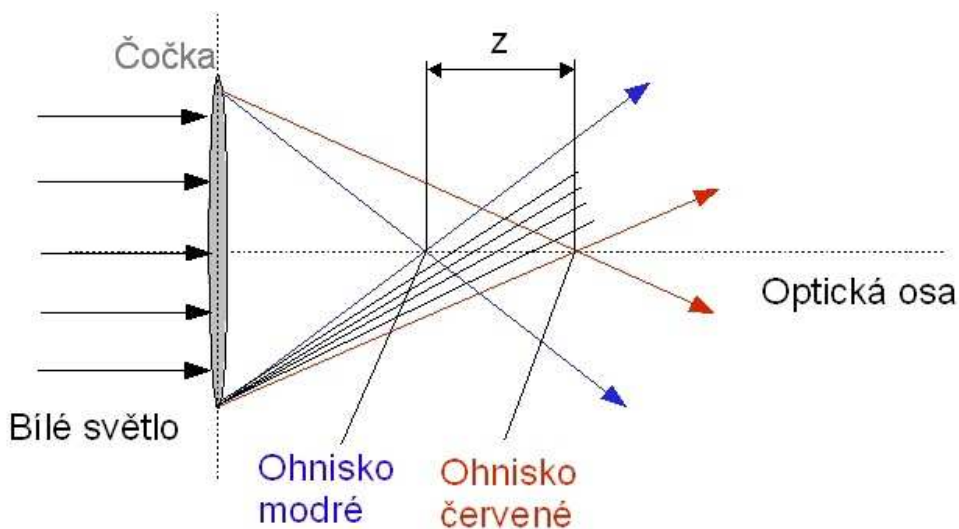
Obr. 27 Zjednodušené schéma uspořádání spektrofotometru [92]

#### 4.1.3.6 Optická profilometrie

Tloušťka vrstev byla měřena na základě přechodu vzniklého maskováním substrátu krycí částí držáku substrátu pomocí optického CWL senzoru (je integrován spolu s AFM v jednom přístroji, FRT GmbH).

Tento optický senzor funguje na principu optické aberace čočky a je znázorněna na obrázku 28. Díky chromatické vadě čočky dojde po průchodu „bílého“ světla k lomu paprsků s různými vlnovými délkami do různých ohniskových vzdáleností. Senzor vyhodnocuje profil vzorku v souřadnici na základě zjišťování vlnové délky zpětně odražených paprsků od povrchu vzorku.

Pracuje v rozsahu osy z 0 až 300  $\mu\text{m}$  s rozlišením 10 nm a v osách x, y v rozsahu až 100 x 100  $\mu\text{m}$  s rozlišením 1  $\mu\text{m}$  [30].



Obr. 28 Princip optického profilometru [30]

## **5 Experiment, dosažené výsledky a diskuse**

### **5.1 Vlastnosti a charakteristika vrstev $\text{TiO}_x$ připravených metodou PVD a dopovaných ušlechtilými kovy**

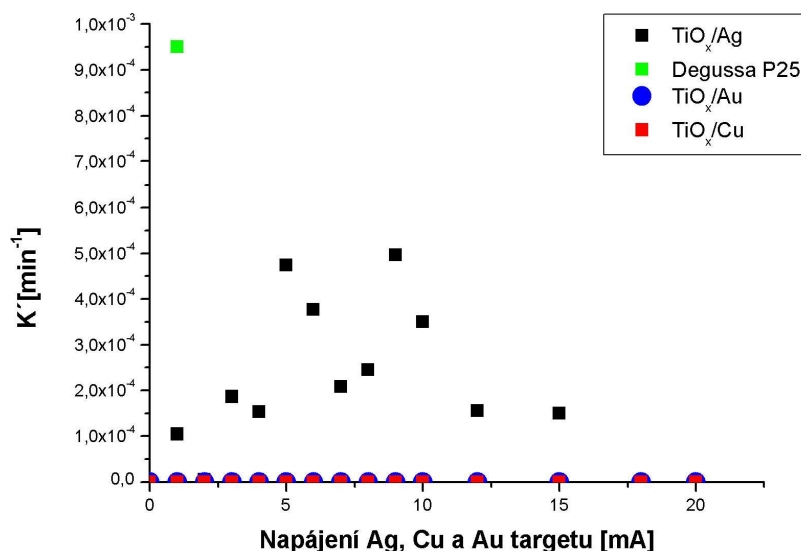
Vytvoření fotokatalyticky aktivních vrstev na bázi oxidů titanu za nízkých teplot je problematickou záležitostí. Většina dosud publikovaných prací uvádí, že důležitou podmínkou pro to, aby vrstva byla fotoaktivní, je přítomnost krystalického anatázu. Krystalizace anatázu nastává za běžných podmínek při teplotách vyšších než  $500^\circ\text{C}$ . Depozici za nižších teplot nabízejí metody PECVD a PVD oproti metodám CVD nebo sol-gel.

Následující kapitoly se věnují vytvoření a charakterizaci fotoaktivních  $\text{TiO}_x$  vrstev s použitím co nejnižších depozičních teplot, které byly pro získání co nejvyšší fotokatalytické aktivity dopovány ušlechtilými kovy (Ag, Cu a Au).

#### **5.1.1 Vliv napájení Ag, Au a Cu targetu na fotokatalytickou aktivitu vrstev**

Koncentrace ušlechtilého kovu ve vrstvě ovlivňuje fotokatalytické vlastnosti dopovaných vrstev. Množství odprášeného kovu v  $\text{TiO}_x$  vrstvě je závislé především na velikosti proudu, který protéká Cu, Au nebo Ag targetem. Protože jedním z hlavních cílů bylo vytvoření fotokatalyticky aktivních vrstev, byla nejprve sledována míra fotokatalytické aktivity u všech dopovaných vrstev v závislosti na velikosti napájení targetu z ušlechtilého kovu. Ty byly porovnány s vrstvou vzniklou sedimentací komerčního práškového  $\text{TiO}_2$  materiálu Degussy P25 (Ing. Zlámal – VŠCHT). Fotokatalytická aktivita byla postupně zjišťována u tří typů vrstev  $\text{TiO}_x$ , které byly in situ dopovány stříbrem, mědí a zlatem ( $\text{TiO}_x/\text{Ag}$ ,  $\text{TiO}_x/\text{Cu}$  a  $\text{TiO}_x/\text{Au}$ ). Ta byla měřena v průtočném reaktoru, popsáném v kapitole 4.1.2.2 a vypočtena dle vztahu (23).

V grafu 1 je znázorněna fotokatalytická aktivita ( $K'$ ) vrstev deponovaných stříbrem, mědí a zlatem v závislosti na napájení targetu dopovaného kovu, která je porovnána s vrstvou sedimentované Degussy P25.



*Graf 1 Fotokatalytická aktivita TiO<sub>2</sub>/Ag, TiO<sub>2</sub>/Cu, TiO<sub>2</sub>/Au vrstev v závislosti na napájení targetu dopovaného kovu*







Vrstvy dopované stříbrem vykazovaly dobrou fotokatalytickou aktivitu. Z grafu je zřejmé, že vrstvy s nejvyšší fotokatalytickou aktivitou byly získány depozicí stříbrem dopovaných vrstev v rozmezí 5 až 10 mA napájení na Ag targetu. To jednoznačně ukazuje na vliv velikosti koncentrace Ag v dopované vrstvě. Hodnoty fotokatalytické aktivity v tomto intervalu napájení dosahují cca poloviny účinnosti fotokatalytického komerčně používaného prášku. Jak vyplynulo z analýzy RBS a podrobněji bude ukázáno později, tomuto napájení odpovídá procentuální obsah stříbra ve vrstvě v rozmezí 14 až 22 at. %. Naopak u vrstev dopovaných zlatem a mědí nebyla zjištěna žádná fotokatalytická aktivita.

### 5.1.2 Optické vlastnosti vrstev






Množství odprášeného kovu ve vrstvě je patrné již na vzhledu vrstev a jejich optických vlastnostech. Se zvyšující se hodnotou napájení targetu z ušlechtilého kovu vrstvy mění barvu a stávají se méně transparentní. Nejméně transparentní se jeví vrstvy dopované zlatem. Ty mají při nižších hodnotách napájení targetu (do 5 mA) podobný vzhled jako vrstvy dopované stříbrem. Naopak vrstvy dopované mědí zůstávají vysoce transparentní až do vysokých hodnot napájení Cu targetu. Tmavší zabarvení bylo zaznamenáno až při hodnotě  $I_{Cu} = 25$  mA, zatímco stejný vzhled měly vrstvy dopované zlatem už při hodnotě  $I_{Au} = 7$  mA a vrstvy dopované stříbrem při  $I_{Ag} = 10$  mA. Z toho lze usuzovat, že dopovaný kov je během procesu naprašování skutečně

zabudováván do  $\text{TiO}_x$  vrstvy a ovlivňuje její vlastnosti. V tabulkách 3 až 5 jsou snímky všech tří typů vrstev pro rozdílné hodnoty napájení na Ag targetu.






Tab. 3. Snímky  $\text{TiO}_x/\text{Cu}$  vrstev deponovaných při různých hodnotách napájení na Cu targetu

$\text{TiO}_x/\text{Cu}$		
		
$I_{\text{Cu}} = 1 \text{ mA}$	$I_{\text{Cu}} = 5 \text{ mA}$	$I_{\text{Cu}} = 10 \text{ mA}$
		
$I_{\text{Cu}} = 15 \text{ mA}$	$I_{\text{Cu}} = 20 \text{ mA}$	$I_{\text{Cu}} = 25 \text{ mA}$

Tab. 4. Snímky  $\text{TiO}_x/\text{Au}$  vrstev deponovaných při různých hodnotách napájení na Au targetu

$\text{TiO}_x/\text{Au}$		
		
$I_{\text{Au}} = 1 \text{ mA}$	$I_{\text{Au}} = 5 \text{ mA}$	$I_{\text{Au}} = 10 \text{ mA}$
		
$I_{\text{Au}} = 15 \text{ mA}$	$I_{\text{Au}} = 20 \text{ mA}$	

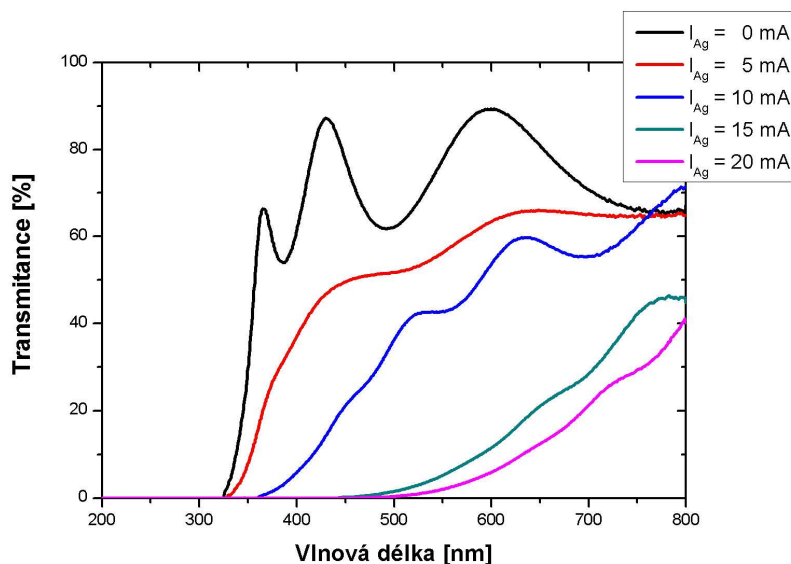
Tab. 5. Snímky  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev deponovaných při různých hodnotách napájení na Ag targetu

$\text{TiO}_x/\text{Ag}$		
		
$I_{\text{Ag}} = 1 \text{ mA}$	$I_{\text{Ag}} = 5 \text{ mA}$	$I_{\text{Ag}} = 10 \text{ mA}$
		
$I_{\text{Ag}} = 15 \text{ mA}$	$I_{\text{Ag}} = 20 \text{ mA}$	

Vzhledem k tomu, že cílem mé disertační práce bylo vytvoření především fotokatalyticky aktivních vrstev a fotokatalyticky aktivní se ukázaly vrstvy dopované stříbrem, následující analýzy se věnují těmto vrstvám.

Z obr. 29, na kterém jsou znázorněna transmisní spektra  $\text{TiO}_x$  vrstev dopovaných stříbrem, je patrný posun spekter směrem k vyšším vlnovým délkám se zvyšující se hodnotou

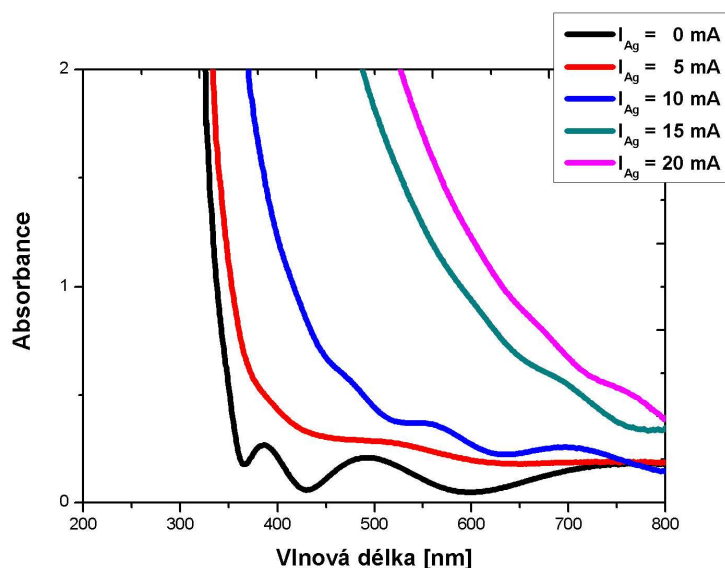
napájení na Ag targetu a tedy i s přibývajícím množstvím stříbra ve vrstvě. Hodnota transmitance naopak s touto hodnotou klesá. To je patrné i na vzhledu vrstev, neboť s vyšší koncentrací stříbra se vrstva stává tmavší a méně transparentní (viz tab. 5).



Obr. 29 Transmisní spektra  $TiO_x$  vrstev dopovaných Ag

Na polohu transmisního spektra může mít vliv i amorfnní struktura  $TiO_x$  vrstev, kterou u vrstev dopovaných Ag prokázala následná XRD analýza. Ta také ukázala přítomnost nanokrystalického oxidu stříbra ve vrstvě, jehož krystalinita se zvětšuje s rostoucím napájením na Ag targetu a tedy i jeho koncentrací ve vrstvě. Amorfnní podíl posouvá spektra k nižším vlnovým délkám [93, 94]. Amorfnní vrstvy s menší koncentrací Ag a nižší krystalinitou Ag oxidů budou tudíž absorbovat záření o nižší vlnové délce než vrstvy s vyšší koncentrací stříbra.

U vybraných  $TiO_x$  vrstev dopovaných stříbrem byl proveden odhad tzv. absorpční hrany. Její určení je důležitým předpokladem pro dobré provedení fotokatalytických experimentů. Velikost absorpční hrany určuje krajní hodnotu vlnové délky absorbovaného záření, které je potřebné dodat vrstvě pro účinnou fotoexcitaci. Z této hodnoty lze poté odhadnout velikost zakázaného pásu a tím i velikost energie, která je potřeba pro fotoexcitaci.



Obr. 30 Absorbance pro vybrané  $\text{TiO}_x$  vrstvy dopované stříbrem

Jak je vidět z naměřených UV/VIS spekter absorbance, vrstvy deponované při nižších hodnotách napájení targetu vykazují ve viditelné oblasti zvlnění. Toto zvlnění je způsobeno interferencí odraženého záření na vrstvách, které může být způsobeno jejich částečnou nehomogenitou. Interferenční proužky jsou patrné u transparentních vrstev, tedy vrstev deponovaných za nižšího napájení na Ag targetu, již při pozorování pouhým okem. S vyšší hodnotou napájení Ag targetu s tím, jak vrstvy přestávají být transparentní, mizí i zvlnění spekter, křivky jsou hladké a posouvají se k vyšším vlnovým délkám. Tomu odpovídají i hodnoty odhadnutých absorpčních hran, tab. 6. Absorpční spektra jsou uvedena pro vrstvy deponované v rozsahu napájení na Ag targetu až do hodnoty 20 mA. Odhad absorpčních hran je však uveden pouze pro vrstvy nanesené s maximální hodnotou napájení 10 mA. S vyšším množstvím Ag ve vrstvě se vrstvy stávají méně transparentní, na vrstvách může docházet k většímu odrazu, rozptylu i absorpci záření vlivem větší koncentrace nanokrystalického Ag, a proto odhad absorpční hrany již nelze zodpovědně určit.

Tab. 6. Absorpční hrany pro vybrané  $\text{TiO}_x$  vrstvy dopované stříbrem

Napájení na Ag targetu [mA]	Absorpční hrana [nm]
0	358
5	385
10	583

### 5.1.3 Chemické složení vrstev

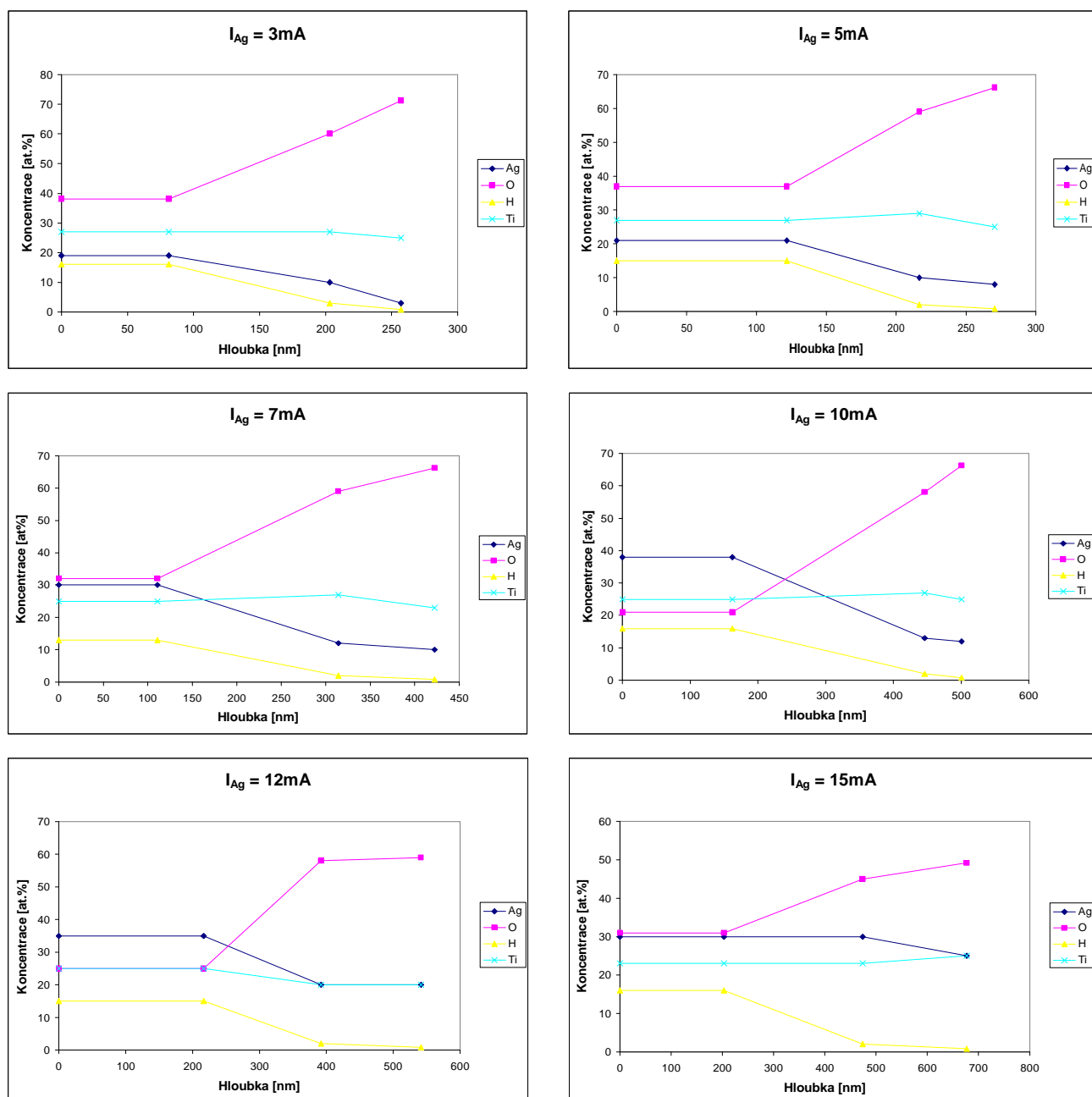
Měření chemického složení  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev metodami RBS a ERDA byla realizována v ÚJF AV ČR na urychlovači Van de Graaffova typu s použitím následujících parametrů: iontový svazek  $\text{He}^+$  2.5 MeV, úhel dopadajícího svazku  $75^\circ$ , rozptylový úhel  $30^\circ$ , měřeno polovodičovými detektory s povrchovou bariérou Ortec. Detektor pro měření vodíku byl překryt Mylarovou fólií, tloušťka 12 mikrometrů. Dalším měřením byla metoda RBS s použitím protonového svazku s energií 2 MeV, úhel dopadajícího svazku  $0^\circ$ , rozptylový úhel  $170^\circ$ . Chemické složení vrstev je uvedeno v tabulce 7.

Tab. 7. Chemické složení  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev

$I_{\text{Ag}}$ [mA]	Tloušťka [nm]	Ag [at.%]	O [at.%]	H [at.%]	Ti [at.%]
3	257	11,4	55,4	6,6	26,6
5	271	14,6	50,5	7,6	27,3
7	422	16,2	53,8	4,6	25,4
10	501	21,0	46,9	6,4	26,1
12	541	26,0	45,1	6,9	22,0
15	677	28,5	42,1	5,8	23,6

Průměrná koncentrace prvků Ag, O, H a Ti je prezentována v tabulce 3. Metodou ERDA byl u vzorku  $I_{\text{Ag}} = 7$  mA separátně měřen obsah vodíku. U ostatních vzorků byla předpokládána měnící se koncentrace H s koncentrací ostatních prvků a s ohledem na měření ERDA. Koncentrace vodíku klesá spolu s rostoucí hloubkou, dosah metody ERDA je v tomto případě cca 541 nm. Vrstvy mají gradientní prvkové složení a jejich složení se mění s rostoucí hloubkou. Koncentrace v tabulce 3 je váženým průměrem přes vrstvy nad Si substrátem. Koncentrace Ag v jednotlivých vzorcích se mění od 10 do 28 at. %. Koncentrace Ti se mění v rozmezí 20 až 32 at. %. Koncentrace Ag se mění nejen v závislosti na měnící se koncentraci Ti, ale i v závislosti na koncentraci O a H. Tloušťka vrstev v nm byla určena pro konstantní hustotu vrstvy  $3,46 \text{ g/cm}^3$ . Tloušťka vrstev se mění v rozmezí 257 nm u vzorku  $I_{\text{Ag}} = 3$  mA po tloušťku 677 nm u vzorku  $I_{\text{Ag}} = 15$  mA (viz tabulka 3). Hloubkové profily jednotlivých prvků pro všechny vzorky jsou prezentovány na obrázku 31. Vyhodnocení RBS a ERDA spekter bylo provedeno pomocí programu SIMNRA 6. 03.





Obr. 31 Hloubkové profily prvků Ag, O, H a Ti pro  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstvy

Hloubkové profily jednotlivých vrstev ukazují pokles koncentrace stříbra s rostoucí hloubkou vrstvy. Stejně tak klesá množství vodíku, což dobře koresponduje s vysvětlením, že se do vrstvy dostal až účinkem vzdušné vlhkosti adsorbci do povrchu, poté co byly vrstvy vystaveny běžným atmosférickým podmínkám. Množství titanu zůstává víceméně konstantní. S tím jak klesá s hloubkou vrstvy množství Ag ve vrstvě, stoupá obsah kyslíku.

Z analýzy RBS byla také získána tloušťka  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev. Pro porovnání byla tloušťka vrstev měřena také na optickém profilometru, který je umístěn v Laboratoři povrchového inženýrství na Katedře materiálu, Fakulty strojní na Technické univerzitě v Liberci. Hodnoty

tloušťky a srovnání obou metod je shrnuto v tabulce 8 spolu s hodnotami napájení na Ag targetu a koncentrací Ag ve vrstvě. Hodnoty tloušťky vrstev se liší v rozmezí 20%, což bude s největší pravděpodobností způsobeno použitím různých měřících technik.

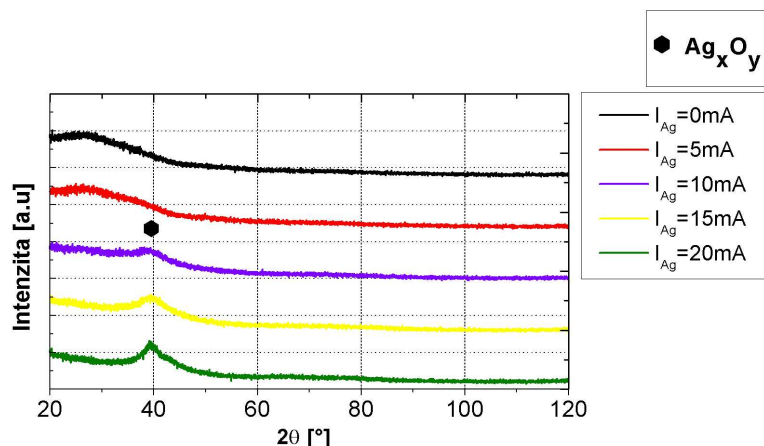
*Tab. 8. Srovnání tloušťky  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev získané z analýzy RBS a měření optickým profilometrem*

Napájení Ag targetu [mA]	Koncentrace Ag [at.%]	Tloušťka [nm] metoda RBS	Tloušťka [nm] optický profilometr
3	11,4	257	135
5	14,6	271	307
7	16,2	422	416
12	26,0	541	484
15	28,5	677	896

## 5.1.4 Krystalová struktura a morfologie vrstev

### 5.1.4.1 Rentgenová difrakce (XRD)

Krystalová struktura byla charakterizována rentgenovou difrakční analýzou na pracovišti LERMS/UTBM Site de Montbéliard, Francie a k získání XRD spekter byl použit difraktometr Bruker D8 vybavený lineárním detektorem LynxEye s úhlem dopadu  $4^\circ$ . Přístroj pracoval s Co zářením v Braggově-Brentanově konfiguraci. XRD spektra  $\text{TiO}_x$  vrstev dopovaných stříbrem pro jednotlivé hodnoty napájení na Ag targetu jsou uvedeny na obr. 32.

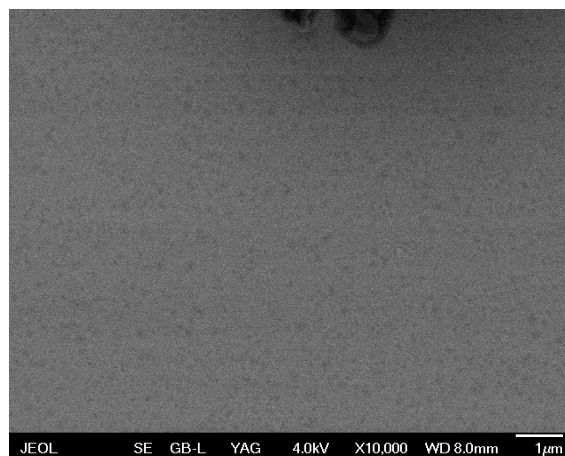


Obr. 32 XRD difraktogram  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev pro jednotlivé hodnoty napájení Ag targetu

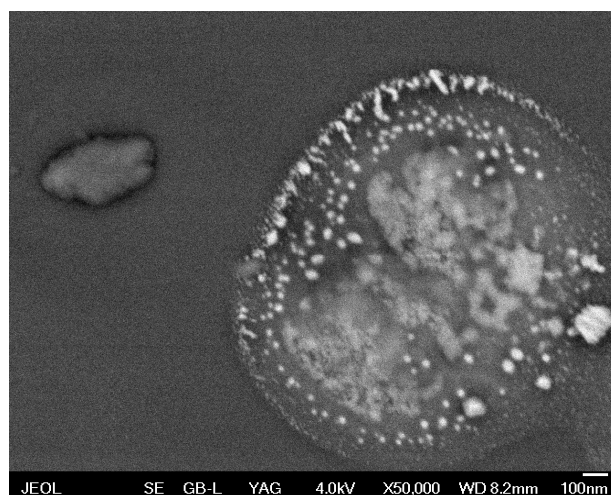
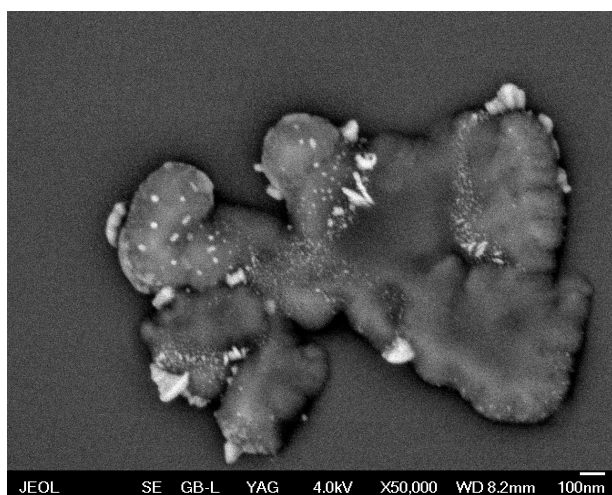
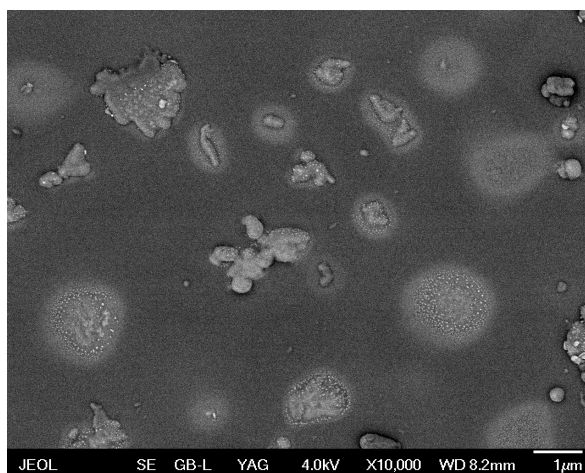
Jak ukazují rentgenová spektra, nedopované  $\text{TiO}_x$  vrstvy deponované za výše uvedených podmínek vykazují amorfni charakter bez přítomnosti anatázové nebo rutilové krystalické struktury. Tato metoda je za daných podmínek schopna detekovat velikost krystalických útvarů 2 až 3 nm. Vrstvy tedy můžeme nazývat XRD amorfni. Stejný charakter spektra mají i vrstvy dopované stříbrem při nižších hodnotách napájení Ag targetu, tedy i s nižší koncentrací Ag ve vrstvě. S rostoucím napájením na Ag targetu se v difrakční linii začíná objevovat pík odpovídající nanokrystalické struktuře. Porovnáním hodnoty píku s databází vyhodnocovacího software lze usuzovat na přítomnost nanokrystalického oxidu stříbra. Tyto hodnoty ale odpovídají více možnostem, takže typ oxidu nelze spolehlivě určit. Nejedná se ale o stříbro čisté. Nejpravděpodobnější je  $\text{Ag}_2\text{O}$ , který se vyskytuje nejčastěji. Může se však jednat také o  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  nebo  $\text{AgO}$ . Jeho výskyt není příliš obvyklý, neboť je nestabilní.

#### 5.1.4.2 Analýza SEM

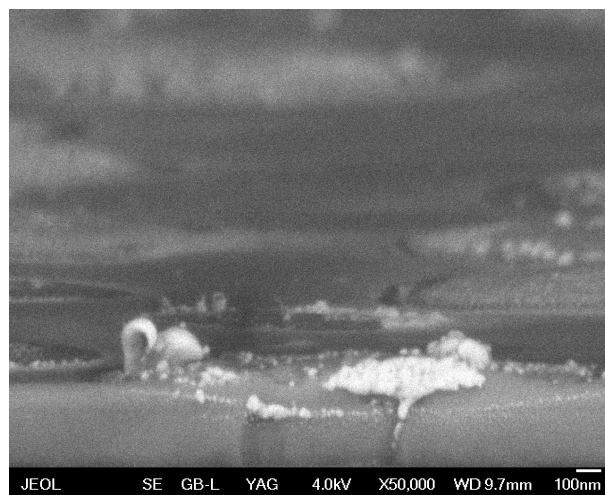
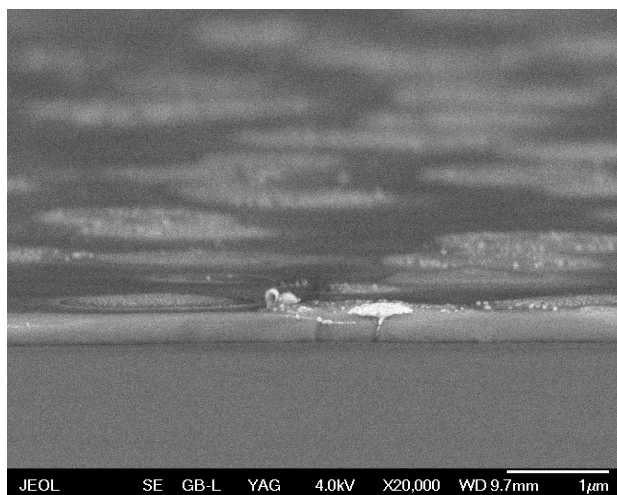
Morfologie povrchu vrstev byla analyzována skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) ve spolupráci s Laboratoří elektronové mikroskopie na Parazitologickém ústavu AVČR v Českých Budějovicích. Pro měření byl použit skenovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7401F s urychlovacím napětím 4 kV. Snímky skenovací elektronové mikroskopie povrchů a hran vybraných  $\text{TiO}_x$  vrstev dopovaných stříbrem jsou na obrázcích 33 až 38.



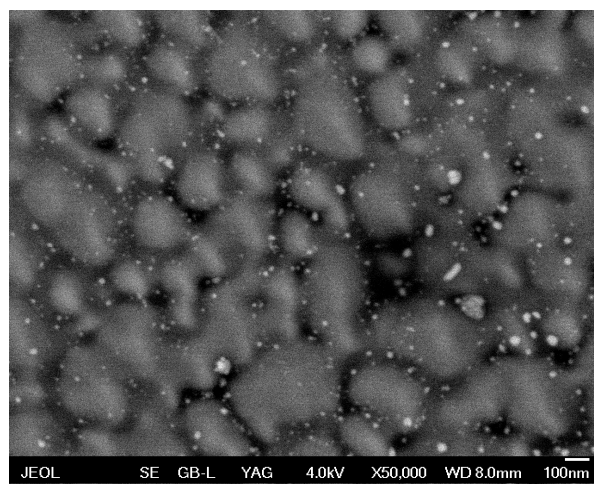
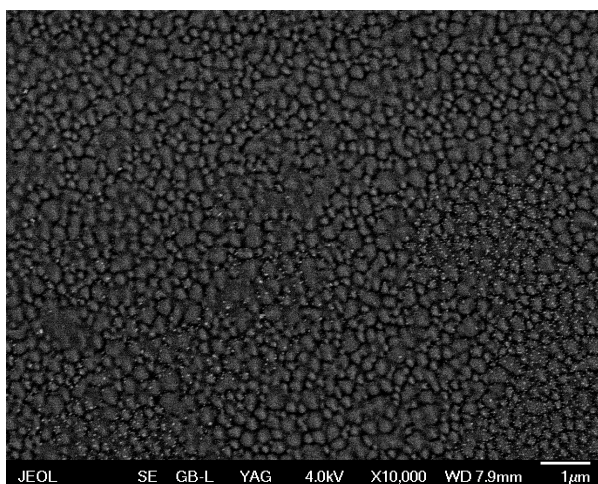
Obr. 33 Snímek SEM povrchu  $\text{TiO}_x$  vrstvy –  $I_{\text{Ag}} = 0 \text{ mA}$



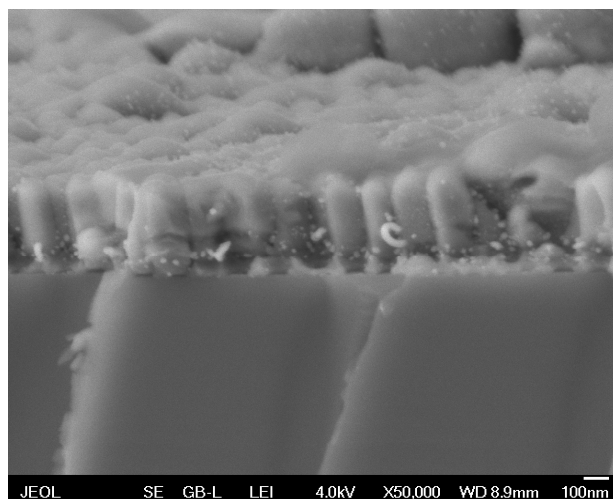
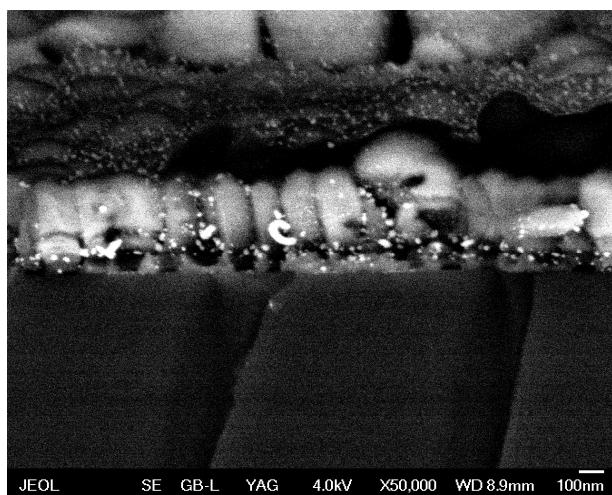
Obr. 34 Snímky SEM povrchů vybraných  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev –  $I_{\text{Ag}} = 4 \text{ mA}$



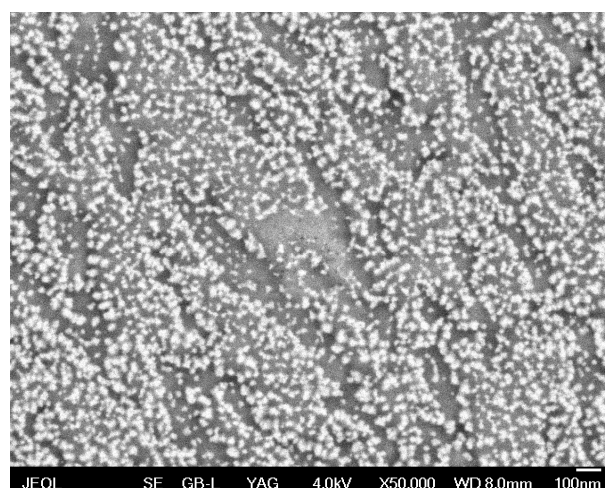
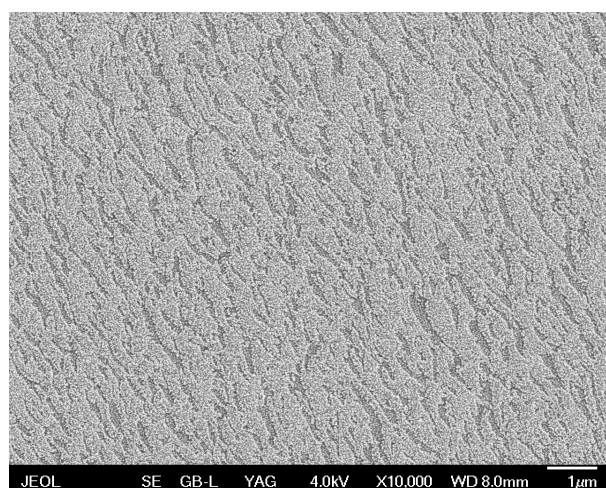
*Obr. 35 Snímky SEM lomu vybraných vrstev  $TiO_x/Ag$  –  $I_{Ag} = 4\text{ mA}$*



*Obr. 36 Snímky SEM povrchů vybraných  $TiO_x/Ag$  vrstev –  $I_{Ag} = 8\text{ mA}$*



*Obr. 37 Snímky SEM lomu vybraných vrstev  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  –  $I_{\text{Ag}} = 8 \text{ mA}$*



*Obr. 38 Snímky SEM povrchů vybraných  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev –  $I_{\text{Ag}} = 18 \text{ mA}$*

### *Diskuze výsledků*

Snímky SEM zobrazující povrchovou mikrografii  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev ukazují, jak koncentrace stříbra ve vrstvě ovlivňuje jeho povrchovou strukturu. Snímky  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev byly pořízeny v tzv. back-scattering modu detektorem YAG, který snímá zpětně odražené elektrony. Detekovaný signál je závislý na atomové hmotnosti analyzovaných prvků. Relativní atomová hmotnost stříbra (107,8682) je značně vyšší než relativní atomová hmotnost titanu (47,867) a kyslíku (15,9994), jeví se tedy na snímcích oproti  $\text{TiO}_x$  velmi jasně („zář“). Na obr. 38, kde je zobrazena vrstva deponovaná při 9 mA, je kromě snímku pořízeném pomocí backscattering

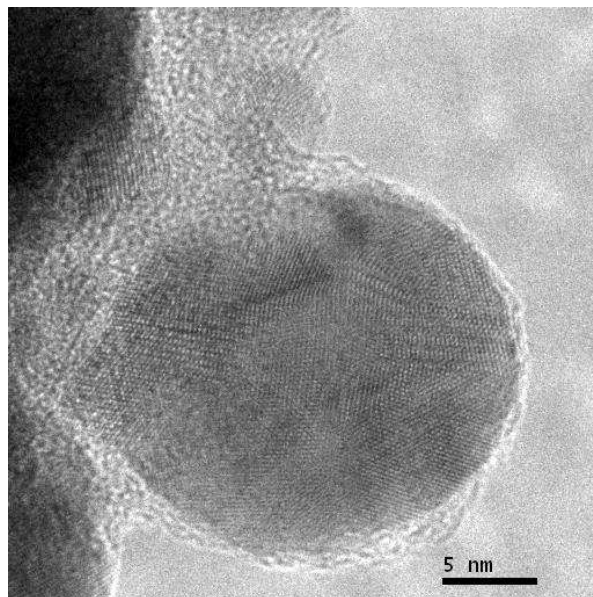
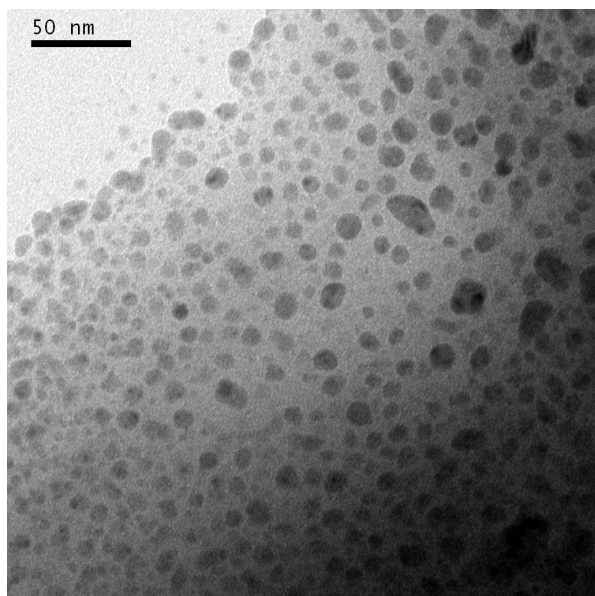


modu i snímek pořízený v modu, který snímá sekundární elektrony. Je na něm lépe zobrazena krystalová struktura na lomu vrstvy, která na snímku z back-scattering modu není dobře patrná.

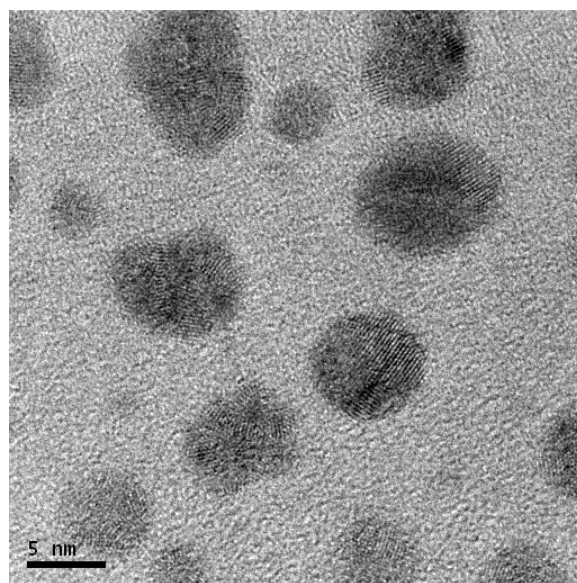
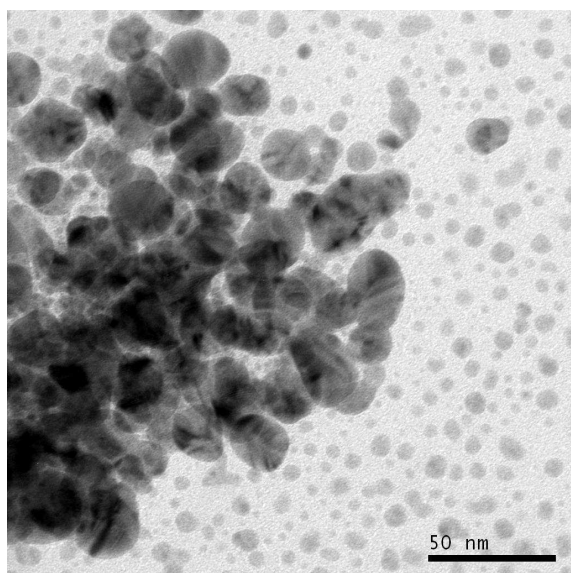
Homogenní povrch bez větších defektů byl pozorován u vrstvy deponované bez příměsi Ag, tedy čisté  $\text{TiO}_x$  vrstvy, jejíž struktura je i dle výsledků z XRD analýzy amorfnní, obr. 33. Na obrázcích 34, 36 a 38 jsou zobrazeny povrchy vybraných vrstev deponovaných při různých hodnotách napájení na Ag targetu. S přibývajícím koncentrací Ag ve vrstvě se topografie povrchu stává složitější. Při 4 mA napájení se začínají objevovat nanokrystalické ostrůvky o velikosti cca 500 nm až 1  $\mu\text{m}$  s obsahem Ag. „Zářící“ Ag částice mají velikost cca 10 - 30 nm. Mezi těmito útvary můžeme pozorovat mezery resp. póry o velikosti i několika  $\mu\text{m}$ . Při hodnotě 8 mA (tato vrstva patřila k fotokatalyticky nejaktivnějším vrstvám) již mezi ostrůvky nejsou tak velké mezery. Ze snímků pořízených na lomu vrstvy je patrné, že struktura je amorfnní a mezi sloupcovitými útvary  $\text{TiO}_x$  jsou nanokrystalické částice Ag. Pokud budeme předpokládat mechanismus fotokatalytické aktivity podpořený vytvořením Shottkyho bariéry na mezifázovém rozhraní kov-polovodič ( $\text{Ag-TiO}_x$ ), kde podmínkou je vytvoření tzv. clusterů (ostrůvků) kovu na polovodiči, SEM snímky ukazují, že vrstvy deponované při hodnotách kolem 10 mA obsahují optimální množství stříbra pro tvorbu Ag clusterů. Tím dochází k nárůstu fotokatalytické aktivity, i když vrstvy jsou deponované při nízkých teplotách a  $\text{TiO}_x$  je amorfnní [1, 10]. Při 18 mA napájení na Ag targetu je na povrchu vrstvy vidět poměrně velké množství stříbra oproti vrstvám deponovaných s nižším napájením. Dle dostupné literatury je efekt Shottkyho bariéry nejúčinnější, pokud jsou na povrchu polovodiče ostrůvky kovu. V tomto případě je již ve vrstvě příliš mnoho stříbra rozptýleného ve vrstvě, síť ostrůvků je příliš hustá a fotokatalytická aktivita těchto vrstev značně klesá.

#### 5.1.4.3 Analýza TEM

Snímky transmisní elektronové mikroskopie byly získány ve spolupráci s Ústavem anorganické chemie na Akademii věd České republiky, v Řeži u Prahy. K pořízení snímků byl použit transmisní elektronový mikroskop JEOL-JEM 3010 s urychlovacím napětím 300 kV, katodou LAB 6 a rozlišením 1,7 Å. Spektrum energiově disperzní analýzy RTG záření (EDS) bylo měřeno pomocí detektoru EDS (Energy Dispersive Spectrometer) INCA od firmy Oxford Instruments. Struktura vrstev získaná analýzou TEM je znázorněna na obr. 39, 40 a 43.

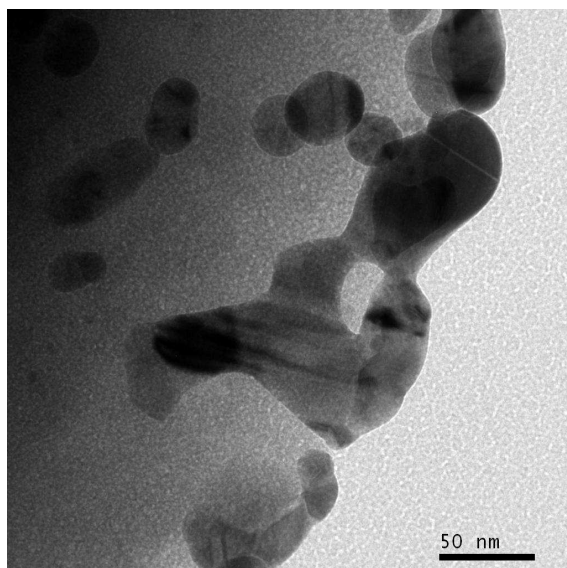


*Obr. 39 TEM snímky  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev při 4 mA napájení na Ag targetu*

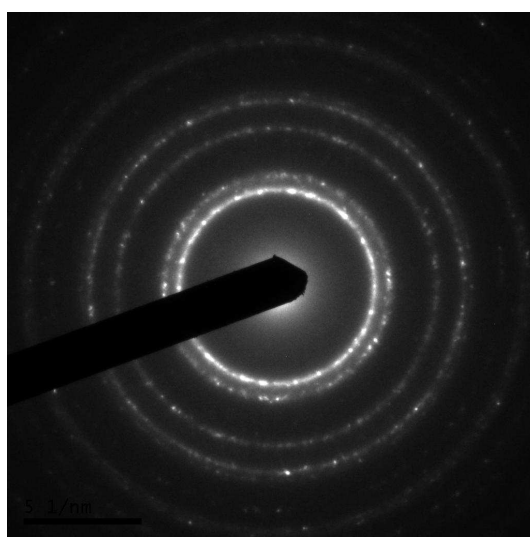


*Obr. 40 TEM snímky  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev při 10 mA napájení na Ag targetu*

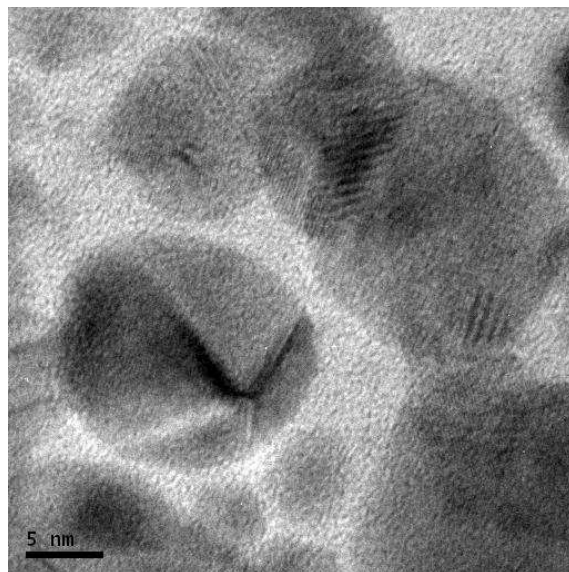
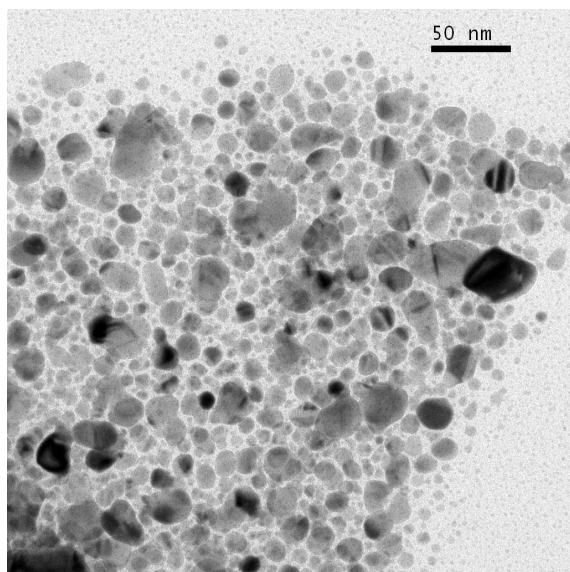




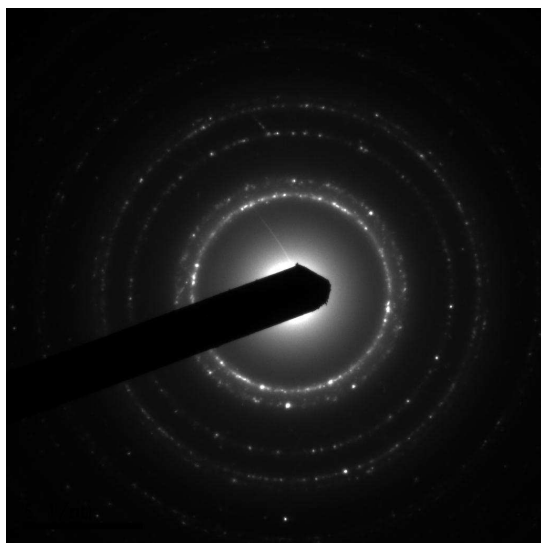
*Obr. 41 Počáteční koalescence ostrůvků Ag v  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstvě deponované při 10 mA napájení na Ag targetu*



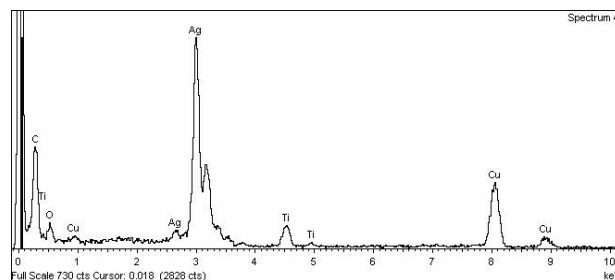
*Obr. 42 Difraktogram  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev při 10 mA napájení na Ag targetu – kubické Ag*



*Obr. 43 TEM snímky  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev při 18 mA napájení na Ag targetu*



*Obr. 44 Difraktogram  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev při 18 mA napájení na Ag targetu – kubické Ag*



*Obr. 45 EDS spektrum  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev při 18 mA napájení na Ag targetu*

### *Diskuze výsledků*

I z TEM analýzy je patrné, jak koncentrace Ag ve vrstvě ovlivňuje její strukturu. Všechny vrstvy obsahují amorfnní  $\text{TiO}_x$  část a nanokrystalické stříbro. Při nižších hodnotách napájení na Ag targetu jsou jasně vidět částice Ag, které jsou rozptýleny ve vrstvě. Ostrůvky stříbra jsou velké cca 10 až 25 nm, viz obrázek č. 39, což koresponduje se snímky ze skenovací elektronové mikroskopie (obr. 34).

Na vrstvách s napájením 10 mA už můžeme pozorovat počátek koalescence shluků Ag částic v některých částech vrstvy. To může být způsobeno uspořádáním aparatury, kdy stříbrný target je umístěn ze strany substrátu a pod úhlem 40°. Se zvyšující hodnotou napájení na targetu dochází k rychlejšímu odprašování Ag do vrstvy a ze strany, u které byl umístěn target, dochází k rychlejšímu nárůstu ostrůvku Ag a tím může vznikat stínění pro vzdálenější část vrstvy. Je tím částečně zhoršena homogenita naprašovaných vrstev. Pro danou aparaturu nebylo jiné uspořádání možné, i přes tento efekt byly vrstvy vysoce fotokatalyticky aktivní. Na detailním pohledu na částici Ag jsou znatelné krystalové roviny na částici, což potvrzuje nanokrystalickou formu stříbra obsaženého ve vrstvě.

Na dalších snímcích je pro vybrané vrstvy zobrazen elektronový difraktogram, který naznačuje, že ve vrstvě je obsaženo kovové stříbro s kubickou krystalovou mřížkou, obr 42 a 44. Tomu odpovídá i spektrum EDS analýzy a detailní snímky Ag částic na obrázcích 39, 40 a 43.

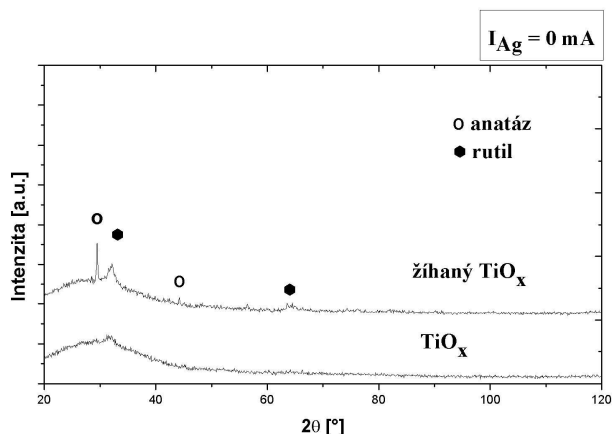
### 5.1.5 Tepelná úprava $\text{TiO}_x/\text{Ag}$ vrstev

Z XRD, SEM i TEM analýzy je patrné, že vrstvy deponované DC reaktivním magnetronovým naprašováním za teplot nižších než 70°C mají amorfni strukturu s obsahem nanokrystalického Ag. Přesto vykazují dobrou fotokatalytickou aktivitu. Nicméně dle literatury je jedním z důležitých faktorů, který ovlivňuje míru fotokatalytické aktivity, krystalinita vrstev (především krystalický anatáz).

Na vybraných vrstvách byla po depozici provedena tepelná úprava. Účelem bylo podpořit krystalizaci vrstev, formaci anatázové struktury a tím zvýšení fotokatalytické účinnosti vrstev. Žihání bylo provedeno v laboratořích FEMTO-ST v Besanconu, Francie. Vzorky byly žihány po dobu 60 min při 400°C (krystalizace anatázu probíhá při teplotách nad 350°C) [30, 95]. Rychlost ohřevu byla cca 35°C za minutu. Po vyžihání vzorky volně chladly v peci.

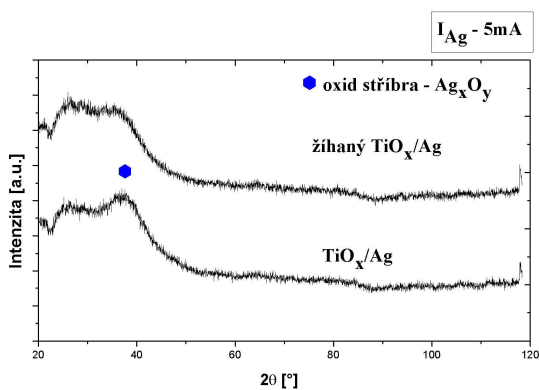
#### *Diskuze výsledků*

Na následujících obrázcích jsou uvedena spektra XRD analýzy, která ukazují vliv žihání na krystalinitu vrstev. Spektra byla naměřena ve spolupráci s Fyzikálním ústavem Akademie věd České Republiky v Praze. Při měření byl použit difraktometr X'Pert PRO, od firmy PANalytical. Přístroj pracoval s Co zářením, paralelní svazek, při vlnové délce  $\lambda = 0.1789$  nm a s konstantním úhlem dopadu 3°.

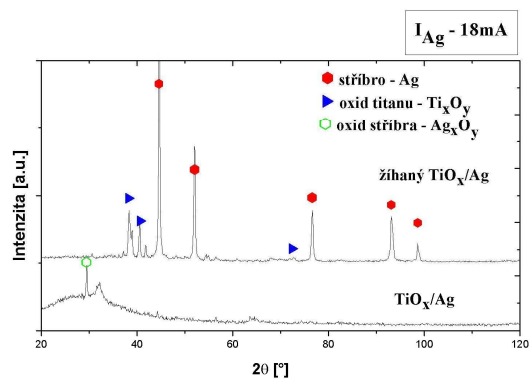


Obr. 46 XRD spektrum nedopovaných  $\text{TiO}_x$  vrstev před a po vyžhání

Při testování fotokatalytické účinnosti nedopovaných a tepelně neupravených  $\text{TiO}_x$  vrstev nebyla zjištěna žádná fotokatalytická aktivita. Z XRD spektra na obr. 46 pro nedopovanou  $\text{TiO}_x$  vrstvu je patrné, že během žhání proběhla krystalizace vrstev a došlo k formaci směsi anatázu a rutilu. Z intenzity píků RTG spektra lze usoudit, že krystalizace vrstev nebyla příliš výrazná.



Obr. 47 XRD spektrum dopovaných  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev před a po vyžhání

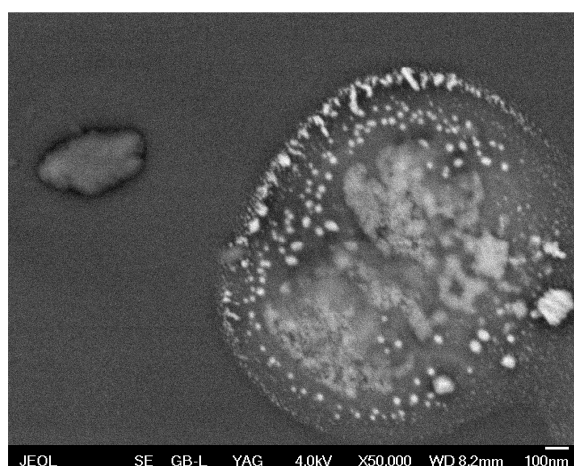


Obr. 48 XRD spektrum dopovaných  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev před a po vyžhání

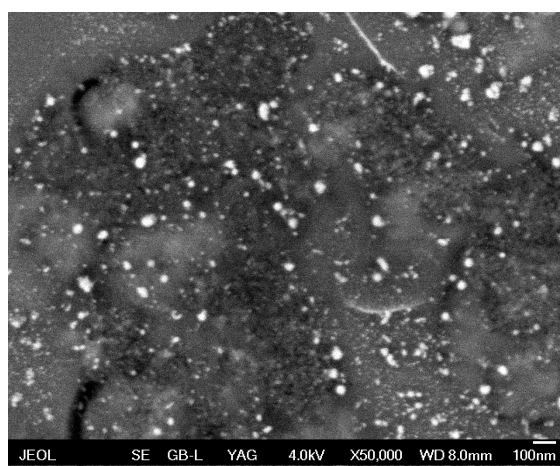
Na obrázcích 47 a 48 jsou znázorněna XRD spektra před a po tepelné úpravě dopovaných  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev pro různé hodnoty napájení na Ag targetu. U žádné dopované vrstvy

se stříbrem nedošlo ke vzniku anatázové ani rutilové struktury a to vlivem přítomnosti Ag ve vrstvě, které krystalizaci vrstev značně ovlivňuje. Při malém množství stříbra ( $I_{Ag} = 5 \text{ mA}$ , Ag = 14,6 at.%) se po vyžhání objevuje pouze amorfnní struktura.

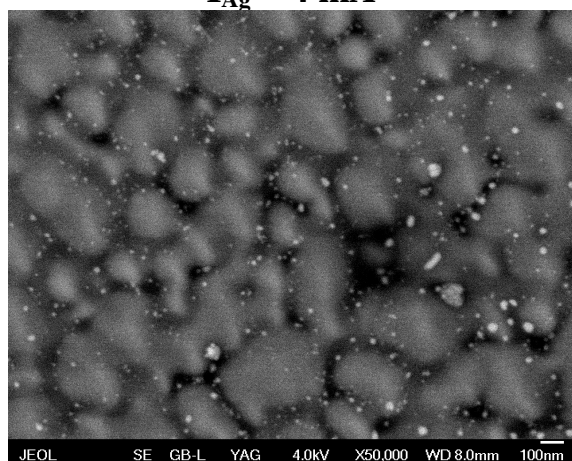
Krystalizace vyžhané vrstvy s vyšší koncentrací stříbra je komplikovanější. Pouze u tepelně upravených vrstev dopovaných větším množstvím Ag se objevuje ve vrstvě kovové stříbro. Ale stříbro je u těchto vrstev přítomno také ve formě oxidů (stejně jako u vrstev nevyžháných). Objevuje se však další forma oxidu titanu. Dle polohy píků se s největší pravděpodobností jedná o  $Ti_2O_3$ .



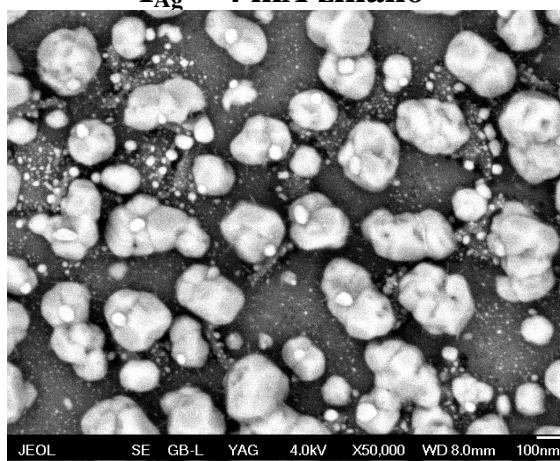
**$I_{Ag} = 4 \text{ mA}$**



**$I_{Ag} = 4 \text{ mA}$  žháno**



**$I_{Ag} = 8 \text{ mA}$**



**$I_{Ag} = 8 \text{ mA}$  žháno**

Obr. 49 Snímky analýzy SEM pro vybrané  $TiO_x/Ag$  vrstvy před a po tepelné úpravě

Obrázek 49 zobrazuje snímky ze skenovací elektronové mikroskopie, na kterých je povrch vybraných  $TiO_x/Ag$  vrstev před a po tepelné úpravě. Zde je vidět, jak se stříbro, které bylo rozptýleno ve vrstvě ve formě nanokrystalických částic o velikosti cca 5 nm ( viz. TEM a SEM analýza), vyloučilo na povrchu vrstvy. Patrné je to především u vrstvy nanesené při 18 mA

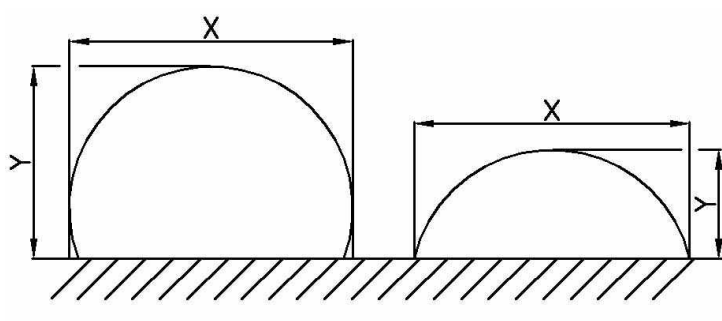
napájení na Ag targetu, kde po tepelné úpravě se vyloučené stříbro zformovalo do krystalických útvarů velikosti několika set nanometrů.

Ani po vyžhání nebyla u vrstev naměřena fotokatalytická aktivita. U amorfních dopovaných vrstev má jednoznačný vliv na fotokatalytickou aktivitu přítomnost Ag. Tento efekt však u nedopované vrstvy odpadá. Důvody, proč nedopovaná vrstva není ani po vyžhání aktivní, nejsou zcela jasné. Může to být nedostatečná krystalizace vrstvy popř. nevhodný poměr rutilu a anatázu ve vrstvě. Přesná příčina však nebyla dosud objasněna [1, 4, 10, 95].

### 5.1.6 Hydrofilita $\text{TiO}_x/\text{Ag}$ vrstev

Hydrofilita  $\text{TiO}_x$  vrstev dopovaných Ag byla testována pomocí zařízení v Laboratořích povrchového inženýrství na Katedře materiálu, Fakultě strojní, TU v Liberci. Pro hodnocení hydrofility byla použita tzv. kapková metoda měření kontaktního úhlu.

Pro výpočet kontaktního úhlu byla použita metoda proložení kružnice. Vychází z předpokladu, že kapka je část kružnice. Aby byl tento předpoklad splněn co nejpřesněji, je použita kapka o velikosti 3  $\mu\text{l}$ . Je odečtena výška kapky a druhým používaným parametrem je maximální šířka kapky. Pro úhly větší než  $90^\circ$  je tento parametr roven průměru kapky.



Obr. 50 Měřené rozměry kapky

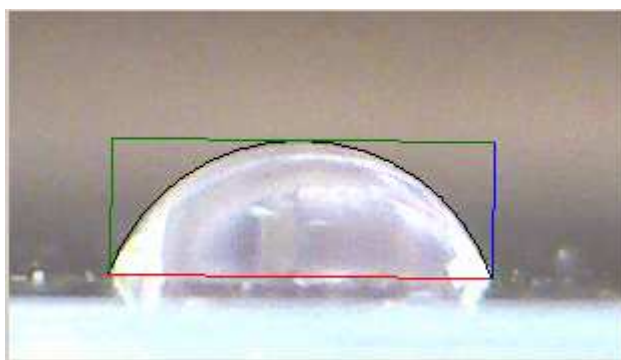
Výsledná hodnota kontaktního úhlu je vypočtena dle vztahu uvedeného na obr. 51. Do výpočtového vztahu jsou zařazeny rozhodovací podmínky, které na základě porovnání velikosti výšky  $y$  a šířky  $x$  vyhodnocují, zda bude kontaktní úhel větší, menší, nebo roven  $90^\circ$  a podle toho je použit příslušný vztah.

$$\alpha := \begin{cases} 2 \cdot \operatorname{atan}\left(2 \cdot \frac{y}{x}\right) & \text{if } \frac{x}{2} > y \\ \frac{\pi}{2} & \text{if } \frac{x}{2} = y \\ \left(\operatorname{asin}\left(\frac{2 \cdot y - x}{x}\right) + \frac{\pi}{2}\right) & \text{if } \frac{x}{2} < y \end{cases}$$

*Obr. 51 Vzorec pro výpočet kontaktního úhlu*

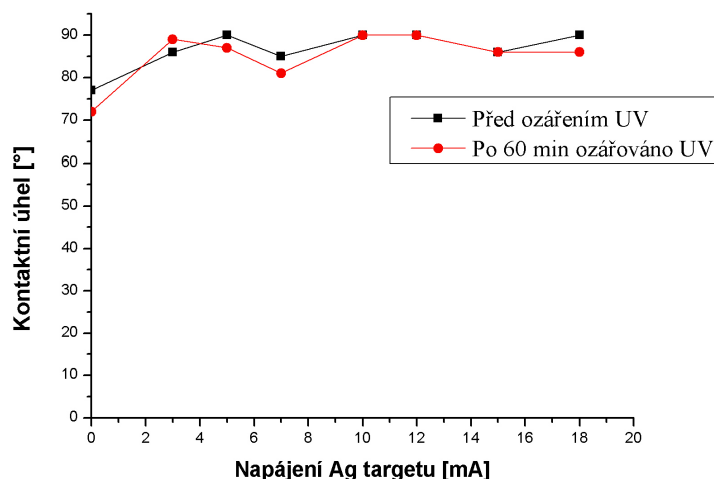
U všech testovaných vrstev byl měřen kontaktní úhel před a bezprostředně po ozáření UV. Vzorky byly ozařovány po dobu 60 minut. Aby byl eliminován vliv nehomogenity povrchu, kontaktní úhel byl měřen na 5 předem definovaných pozicích. Změna hydrofility vrstvy byla tedy charakterizována prostřednictvím průměrné hodnoty kontaktního úhlu získané z těchto 5 naměřených hodnot.

Kapky nanesené na povrch vzorku byly snímány digitální USB kamerou od firmy ELV. Vyhodnocení získaných digitálních obrázků bylo provedeno v softwaru, který byl vytvořen v Laboratořích povrchového inženýrství. Program využívá proložení kapky kružnicí. Ukázka vyhodnocovacího programu je uvedena na obr. 52.



*Obr. 52 Ukázka vyhodnocovacího programu – vykreslení obrysu kapky*





Graf 2 Hydrofilita  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev v závislosti na napájení Ag targetu

### Diskuze výsledků

V grafu 2 jsou znázorněna hydrofilita/hydrofobita testovaných  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev. Hodnoty kontaktního úhlu dopovaných vrstev se pohybují kolem  $90^\circ$ . To jasně ukazuje na hydrofobní charakter vrstev a hydrofilita vrstev se nezvýšila ani po ozáření UV a nebo jen velmi nepatrně. Nižší hodnoty kontaktního úhlu ( $< 80^\circ$ ) byly zjištěny pouze u vrstvy  $\text{TiO}_x$  nedopované Ag ve srovnání s vrstvami dopovanými ( $> 82^\circ$ ). Hydrofilita resp. hydrofobita vrstev se neměnila ani s rostoucím napájením na Ag targetu a koncentrací Ag ve vrstvě.

Důvodem toho, že vrstvy jsou hydrofóbní, by mohla být rozdílná povrchová energie dopovaných  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev. Oproti krystalickým  $\text{TiO}_x$  vrstvám deponovaných např. metodou PECVD, jejichž hydrofilní vlastnosti budou podrobněji charakterizovány v dalších kapitolách mé disertační práce, mají  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstvy amorfni charakter. Navíc na povrchovou energii bude mít vliv i přítomnost Ag ve vrstvě. Tento efekt by mohl být ověřen metodou zjišťování povrchové energie materiálů např. Kaelbleho metodou nebo měřením disperzní a polární složky povrchové energie, což může být zajímavým tématem pro další bakalářskou nebo diplomovou práci.

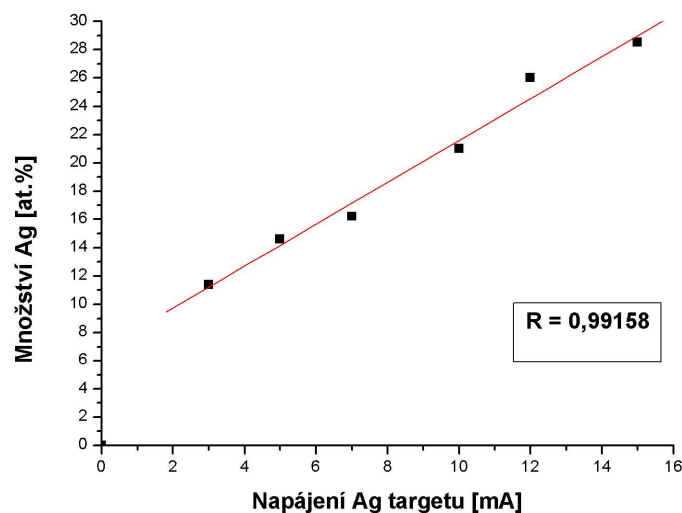
## 5.1.7 Fotokatalytická aktivita $\text{TiO}_x$ vrstev dopovaných Ag

V mé disertační práci bylo vytvoření vrstev s dobrou fotokatalytickou aktivitou při nízké depoziční teplotě jedním z hlavních cílů. Fotokatalytickou aktivitu  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev ovlivňuje řada parametrů, které jsou studovány v této kapitole.

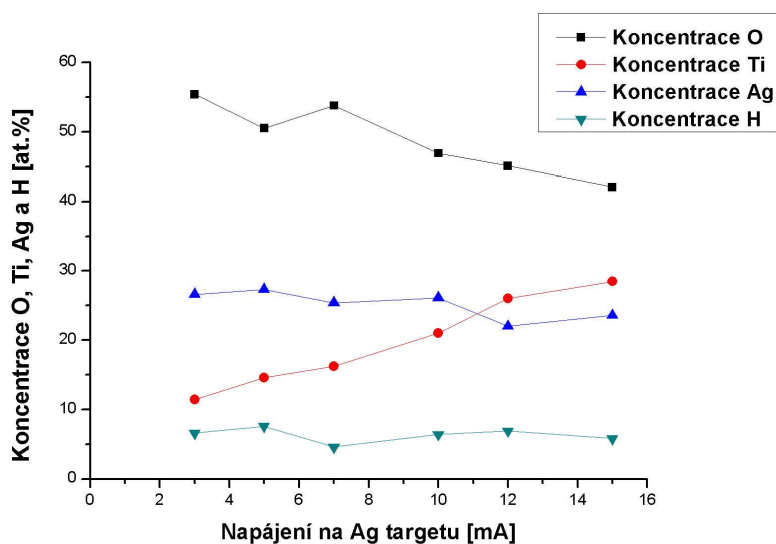
Jedním z nejdůležitějších parametrů, kterým byly ovlivňovány vlastnosti vrstev, jejich morfologie, struktura, optické vlastnosti a v neposlední řadě fotokatalytická aktivita, byla



koncentrace stříbra ve vrstvě. Množství stříbra v  $\text{TiO}_x$  vrstvě bylo regulováno napájením na Ag targetu. V grafu 3 a 4 je znázorněna závislost koncentrace Ag a dalších chemických prvků obsažených ve vrstvě na velikosti napájení Ag targetu. Ostatní depoziční podmínky byly konstantní.



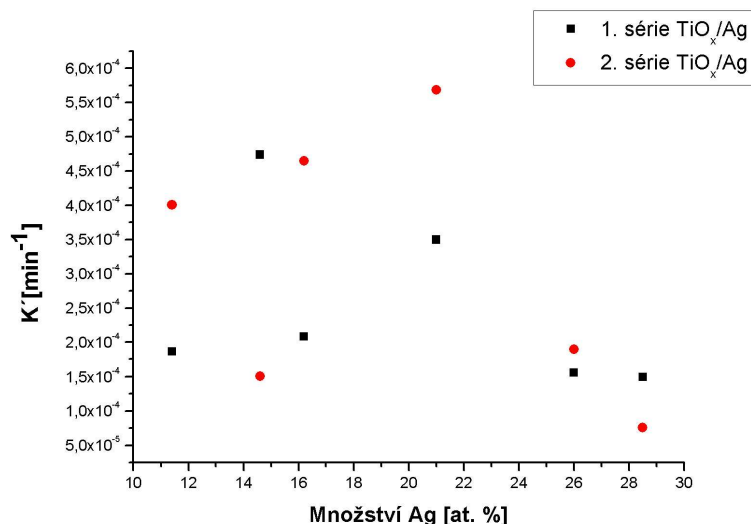
Graf 3 Závislost koncentrace stříbra na  $I_{Ag}$



Graf 4 Koncentrace chemických prvků v závislosti na napájení Ag targetu

### Diskuze výsledků

Graf číslo 3 znázorňuje závislost koncentrace stříbra v  $\text{TiO}_x$  vrstvě na napájení Ag targetu. Nalezená lineární závislost je v dobrém souladu s předpokladem při stanovování podmínek depozice. V grafu 4 je zobrazeno, jakým způsobem ovlivňovalo napájení na Ag targetu i další chemické složení resp. obsah dalších prvků, kyslíku, vodíku a titanu, ve vrstvě. Největší změna byla zaznamenána v obsahu kyslíku. Podíl tohoto prvku je nejvyšší, až 55,4 at. % a největší byl také jeho pokles, s tím jak se zvyšovala koncentrace Ag, na hodnotu 42,1 at. %. Množství titanu a vodíku se mění pouze nepatrně. V obou případech byl pokles v řádu několika atomových procent. Koncentrace vodíku ve vrstvě je velmi nízká (pohybuje se okolo 6 at. %) a jeho přítomnost lze vysvětlit účinkem vzdušné vlhkosti a může tedy docházet k absorpci tohoto prvku do vrstvy.



Graf 5 Fotokatalytická aktivita v závislosti na koncentraci stříbra ve vrstvě

Závislost fotokatalytické aktivity na koncentraci stříbra  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstvě je zobrazena v grafu 5. Na základě výsledků předběžných měření fotoaktivity byla deponována druhá série vzorků s koncentrací stříbra v rozsahu 11–29 at%. Fotokatalytická aktivita byla měřena pro obě série vrstev deponovaných za stejných depozičních podmínek. Tím byla ověřena opakovatelnost depozičního procesu. Průběh závislosti fotokatalytické aktivity na koncentraci Ag má podobný charakter jako průběh závislosti fotokatalytické aktivity na napájení Ag targetu (viz graf 1 v kapitole 5.1.1). To je v dobrém souladu s lineárním charakterem závislosti množství Ag a napájení Ag targetu. Nejvyšší fotokatalytická aktivita byla zaznamenána pro hodnoty od 14 do

22 at. % Ag ve vrstvě. To odpovídá hodnotám od 5 do 10 mA napájení na Ag targetu. Byl tedy nalezen optimální obsah Ag, při kterém fotokatalytická aktivita vrstev dosahovala hodnot vyšších než je polovina fotokatalytické aktivity komerčně používaných fotokatalyzátorů a to při nízkých depozičních teplotách. Při vyšších hodnotách koncentrace Ag než je nalezené optimální množství stříbra ve vrstvě je fotokatalytická aktivita výrazně nižší. Příčinou může být, že částice Ag fungují jako past pro kladné díry, které pak rekombinují s elektrony. Částice Ag tak působí jako rekombinační centra a fotoaktivita vrstev klesá. Ze snímků SEM (obr. 38) je také patrné, že dochází k velkému překryvu  $\text{TiO}_x$  vrstvy stříbrnými částicemi. Díky velkému překryvu se k fotokatalyzátoru dostává menší množství UV záření, tím se generuje méně párů elektron – díra, což má za následek pokles fotokatalytické aktivity vrstev.

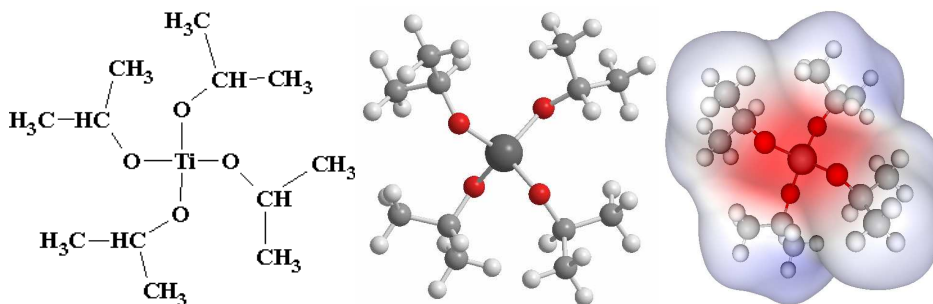
## **5.2 Vrstvy $\text{TiO}_x$ připravené metodou PECVD**

Na pracovišti v Laboratoři povrchového inženýrství na KMT, FS, na Technické univerzitě v Liberci byly připraveny fotokatalyticky aktivní vrstvy  $\text{TiO}_x$  metodou PECVD. V následujících kapitolách bude popsána studie fotokatalytických a hydrofilních vlastností tenkých  $\text{TiO}_x$  vrstev.

### **5.2.1 Depozice vrstev metodou PECVD**

Tenké vrstvy oxidu titaničitého byly nanášeny v aparatuře pro plazmochemickou depozici z plynné fáze za různých depozičních podmínek. Depoziční aparatura byla sestavena v Laboratořích povrchových technologií Katedry materiálu na Technické univerzitě v Liberci. Jedná se o nízkotlaký kapacitně vázaný RF planární reaktor. Jako pracovní atmosféra byly používány směsi kyslíku, dusíku a dalších plynů s parami prekurzoru, kterým byl Titanium IV isopropoxid, viz obr. 1 (Tetraisopropyl titanate, Titanium isopropylate)  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  – hmotnostní prvkové složení: Ti 16,84 %, O 22,52 %, C 50,71 %, H 9,93 %. Prekurzor byl odpařován ve výparníku s kapalinovým ohřevem. Substráty byly v aparatuře uloženy na HF elektrodě (s předpětím) nebo na uzemněné elektrodě (bez předpětí). Vybrané vrstvy byly vytvářeny při následujících depozičních podmínkách:

- 1) teplota – (50 – 300°C), výkon – 10 W, předpětí – 50 V, doba depozice – 2 hod, tlak 8 Pa, pracovní plyn O<sub>2</sub> – 25 sccm, teplota výparníku – 50°C
- 2) teplota – (245 – 295°C), výkon – 0 W, doba depozice – 2 hod, tlak – 8 Pa, pracovní plyn – O<sub>2</sub> 25 sccm, teplota výparníku – 50°C
- 3) teplota – (50 – 280°C), výkon – 180 W, doba depozice – 6 hod, tlak – 8 Pa, pracovní plyn – O<sub>2</sub> 30 sccm, teplota výparníku – 65°C, předpětí – 0 V.



Obr. 53 Titanium IV isopropoxid

## 5.2.2 Metodika testování fotokatalytické aktivity

Míra fotokatalytické aktivity byla zjišťována prostřednictvím rozkladu modelové organické látky ACID ORANGE 7 (AO7). Byl sledován pokles koncentrace AO7 pomocí absorpční spektrofotometrie. Měřené vrstvy byly uloženy do Petriho misek s 25 ml AO7 o koncentraci 0,035 mmol. Misky byly překryty skleněnými víčky, aby se zamezilo vypařování kapaliny. Poté byly misky se vzorky uloženy na magnetickou míchačku pod zářivku, která slouží jako zdroj UV záření (výkon 13 W, vlnová délka 365 nm). Množství destilované vody, které se z roztoku během ozařování vypařilo, bylo doplněno zpět na definované množství roztoku 25 ml. Koncentrace barviva po ozáření byla změřena na UV/VIS spektrometru a srovnána s původní koncentrací před ozářením. Z rozdílu koncentrací byl zjištěn rychlostní koeficient, který charakterizuje míru účinnosti fotokatalytické aktivity.

Předpoklad: reakce je zpočátku reakcí 1. řádu, tzn. monomolekulární reakce, zanedbává se vliv meziproduktů, které jak bylo prokázáno, neabsorbují ve sledované oblasti spektra [9]. Rychlost reakce je v takovém případě přímo úměrná koncentraci, viz rovnice 29.

$$\frac{dc}{dt} = -K_R \cdot c \quad (29)$$

kde  $K_R$  je hledaný rychlostní součinitel reakce a  $c$  je koncentrace. Po integraci dostáváme rovnici ve tvaru

$$\ln(c) = -K_R \cdot t + c_0 \quad (30)$$

kde  $c_0$  je počáteční koncentrace. Řešením rovnice (29) je exponenciála

$$c = e^{-K_R \cdot t} + c_0 \quad (31)$$

Rovnice (29) je v semilogaritmických souřadnicích rovnicí přímky se směrnici  $K_R$ . Rychlostní součinitel je tedy dán výrazem

$$K_R = \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) \cdot \frac{1}{t} \quad (32)$$

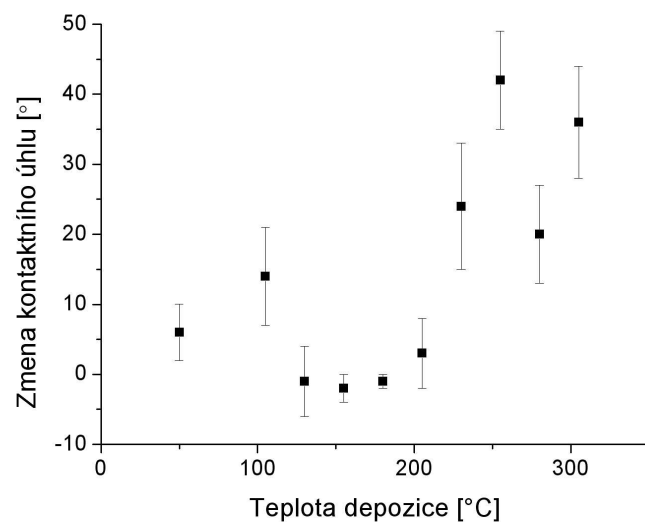
Výsledný rychlostní součinitel  $r$  je normalizován na objem měřeného vodného roztoku  $AO$  7 V [dm<sup>3</sup>], geometrickou ozařovanou plochu vzorku  $S$  [m<sup>2</sup>] a intenzitu dopadajícího záření  $P$  [W.m<sup>-2</sup>] a je vypočten dle rovnice

$$r = K_R \cdot \frac{V}{S \cdot P} \quad (33)$$

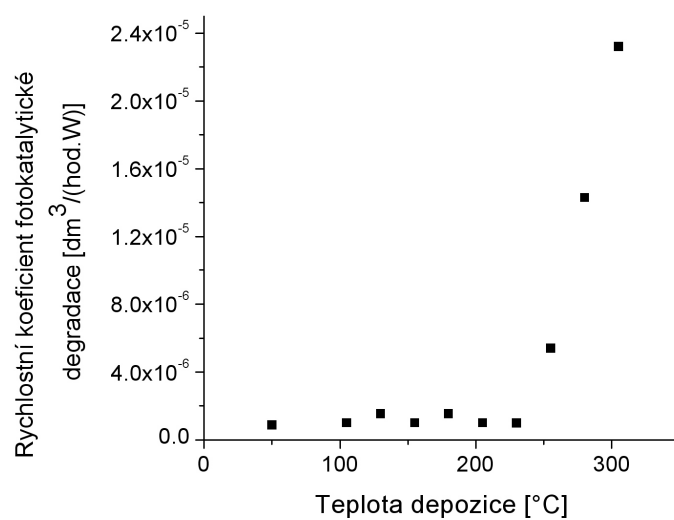
### 5.2.3 Hydrofilita a fotokatalytická aktivita TiO<sub>x</sub> vrstev

Pro výpočet kontaktního úhlu byla použita metoda proložení kružnice podrobně popsána v kapitole 5.1.6 – Hydrofilita TiO<sub>x</sub>/Ag vrstev.

Změna hydrofility byla studována v závislosti na teplotě depozice a rychlostním koeficientu fotokatalytické degradace, který charakterizuje míru fotokatalytické aktivity vrstev. Výsledky prezentovány v následujících grafech jsou průměrné hodnoty kontaktního úhlu naměřeného na 5 předem definovaných pozicích, viz grafy 6, 8, 10, 12 a 13.



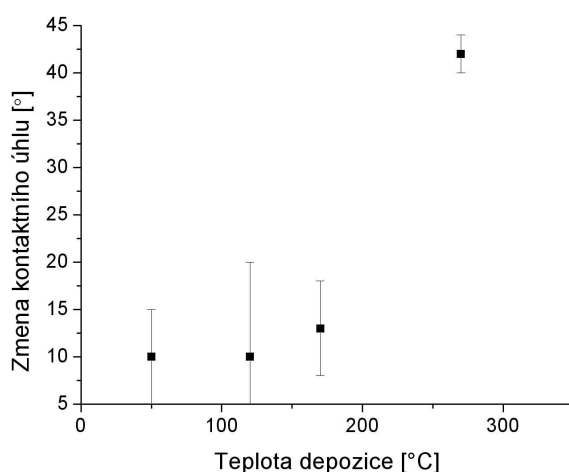
Graf 6 Graf závislosti kontaktního úhlu na teplotě depozice pro vrstvy deponované na napájené elektrodě. Parametry: výkon – 10 W, doba depozice – 2 hod, tlak – 8 Pa, pracovní plyn – O<sub>2</sub> 30 sccm, předpětí – 50V



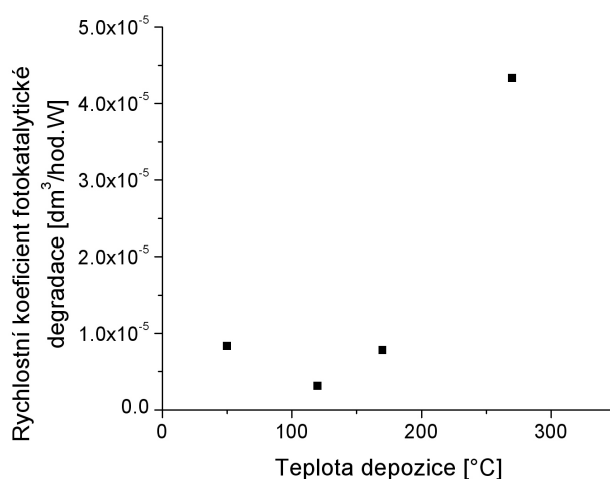
Graf 7 Graf závislosti fotokatalytické aktivity na teplotě depozice pro vrstvy deponované na napájené elektrodě. Parametry: výkon – 10 W, doba depozice – 2 hod, tlak – 8 Pa, pracovní plyn – O<sub>2</sub> 30 sccm, předpětí – 50V

## Diskuze výsledků

Výrazná změna hydrofility na povrchu  $\text{TiO}_x$  byla zaznamenána u vrstev deponovaných při teplotě vyšší než  $200^\circ\text{C}$  na napájené elektrodě. Tyto vrstvy také vykazovaly vyšší míru fotokatalytické aktivity, jak ukazují hodnoty rychlostního koeficientu fotokatalytické degradace, uvedené v grafu 7.



*Graf 8 Závislost kontaktního úhlu na teplotě depozice pro vrstvy deponované na uzemněné elektrodě. Parametry: výkon – 180 W, doba depozice – 6 hod, tlak – 8 Pa, pracovní plyn –  $\text{O}_2$ : 25 sccm, předpětí – 0V*

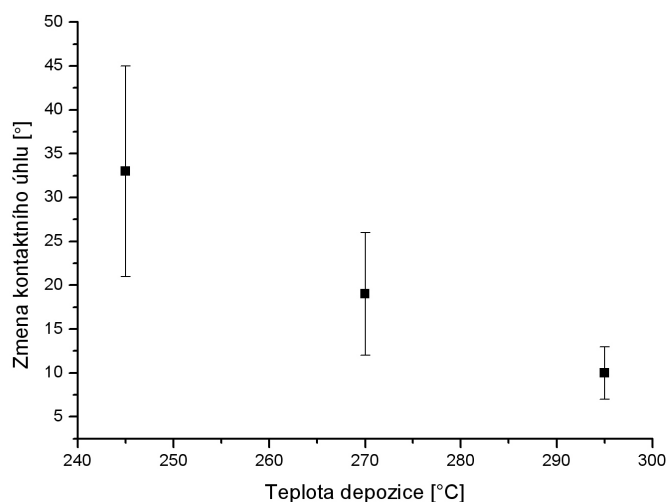


*Graf 9 Závislost fotokatalytické aktivity na teplotě depozice pro vrstvy deponované na uzemněné elektrodě. Parametry: výkon – 180 W, doba depozice – 6 hod, tlak – 8 Pa, pracovní plyn –  $\text{O}_2$ : 25 sccm, předpětí – 0V*

V grafu 8 a 9 je prezentována závislost hydrofility a fotokatalytické aktivity v závislosti na teplotě depozice u  $\text{TiO}_x$  vrstev deponovaných na uzemněné elektrodě. Z grafů je patrné, že hodnoty rychlostního koeficientu při nižších teplotách depozice jsou vyšší, než hodnoty koeficientů pro stejné rozmezí depozičních teplot u vzorků deponovaných na HF elektrodě. Důvodem je krystalinita  $\text{TiO}_x$  filmů. Byla potvrzena přítomnost anatázu XRD analýzou u vrstev deponovaných již při teplotách vyšších než  $150^\circ\text{C}$ .

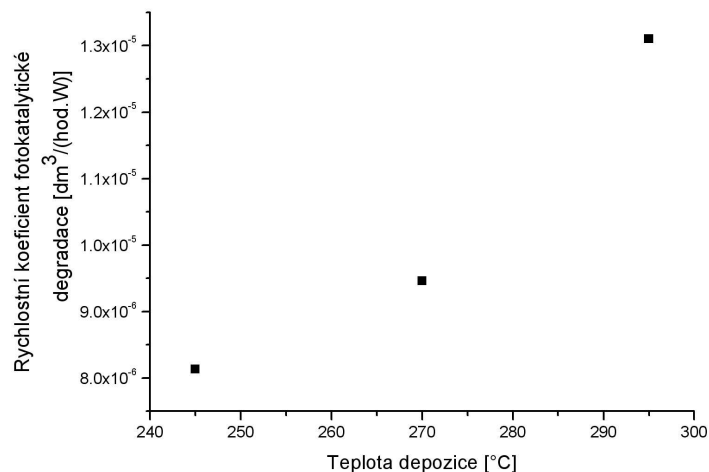
Změna hydrofility je způsobena hlavně tvorbou a zánikem hydroxylových OH skupin na povrchu  $\text{TiO}_x$  vrstev. UV záření podněcuje redukci Ti iontů z  $\text{Ti}^{4+}$  na  $\text{Ti}^{3+}$  a vznik kyslíkových vakancí. Výsledkem následné disociativní adsorpce molekul vlhkostí prostřednictvím kyslíkových vakancí je tvorba OH skupin na povrchu  $\text{TiO}_2$  vrstev, tzn. zvýšení jejich hydrofility [96 – 99]. Pokles hydrofility, který byl zaznamenán na povrchu vrstev uskladněných po určitou dobu v temném prostředí, nastává z důvodu reoxidace  $\text{Ti}^{3+}$  iontů.

Plazmatická depozice je velmi komplikovaný proces s velkým množstvím proměnných parametrů. Proto byla pro srovnání provedena i termická depozice  $\text{TiO}_x$  vrstev bez využití plazmového výboje. Vrstvy byly deponovány při teplotách substrátu vyšších než  $245^\circ\text{C}$ . Výsledky měření hydrofility a fotokatalytické aktivity na těchto vrstvách jsou prezentovány v následujících grafech 10, 11 a 12.

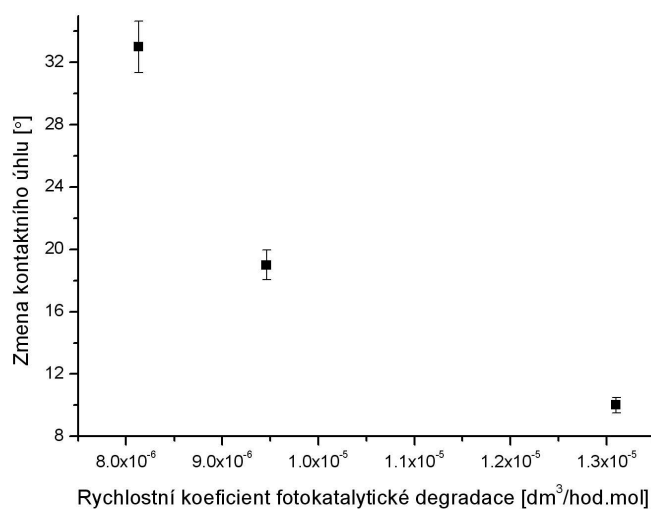


**Graf 10** Termická depozice: závislost kontaktního úhlu na teplotě depozice. Podmínky depozice: teplota substrátu – ( $245 - 295^\circ\text{C}$ ), výkon –  $0\text{ W}$ , doba depozice –  $2\text{ hod}$ , tlak –  $8\text{ Pa}$ , reakční plyn –  $\text{O}_2\ 30\text{ sccm}$ , předpětí –  $0\text{ W}$





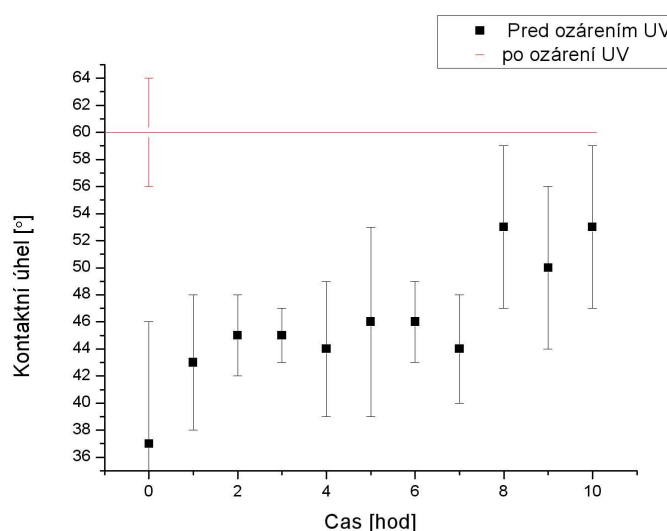
*Graf 11 Termická depozice: závislost rychlostního koeficientu fotokatalytické degradace na teplotě depozice. Podmínky depozice: teplota substrátu – (245 – 295 °C), výkon – 0 W, doba depozice – 2 hod, tlak – 8Pa, reakční plyn – O<sub>2</sub> 30 sccm, předpětí – 0 W*



*Graf 12 Termická depozice: závislost změny kontaktního úhlu na rychlostním koeficientu fotokatalytické degradace. Podmínky depozice: teplota substrátu – (245 – 295 °C), výkon – 0 W, doba depozice – 2 hod, tlak – 8Pa, reakční plyn – O<sub>2</sub> 30 sccm, předpětí – 0 W*

Hodnoty změny hydrofility klesají, přičemž rychlostní koeficient fotokatalytické degradace vzrůstá s depoziční teplotou. Zároveň byl zjištěn pokles počátečního (před ozářením) kontaktního úhlu se vzrůstající hodnotou fotokatalytické aktivity. Pro bližší objasnění tohoto jevu bude nutné provést další testy a experimenty.

Také byl sledován pokles UV indukované hydrofility v závislosti na čase uplynulém od ozáření vzorků. Pro tento experiment byly vybrány vrstvy s nejvyšší mírou UV indukované hydrofility. Nejprve byla změřena hodnota hydrofility před UV ozářením. Poté byl vzorek vložen pod UV zářivku a ozařován po dobu 60 min. Poté byl měřen kontaktní úhel každou hodinu po celkovou dobu 10 hod od ozáření. Příklad typické změny UV indukované hydrofility v závislosti na čase je prezentována v grafu 13.



*Graf 13 Závislost hydrofility v závislosti na čase uplynulém od ozáření vrstvy*

Je vidět, že kontaktní úhel pomalu narůstá, ale ani po 10 hodinách nebylo dosaženo původní hodnoty hydrofility naměřené před ozářením UV.

## 6 Závěrečná diskuze dosažených výsledků

V mnoha dosavadních pracích bylo uváděno, že nutnou podmínkou pro to, aby vrstvy na bázi oxidu titanu byly fotokatalyticky aktivní, je přítomnost krystalického anatázu ve vrstvě. To je však v rozporu s výsledky mé disertační práce. Vrstvy  $\text{TiO}_x$  byly deponovány za nízkých teplot (depoziční teplota nepřekročila  $70^\circ\text{C}$ ) a dopovány stříbrem a dalšími ušlechtilými kovy (měď a zlatem). Vrstvy dopované Cu a Au nevykazovaly žádnou fotokatalytickou aktivitu. Jinak tomu bylo u vrstev dopovaných Ag. Analýzy, kterými byly studovány morfologie a krystalová struktura, potvrdily amorfni strukturu  $\text{TiO}_x$  s obsahem nanokrystalického Ag resp.  $\text{Ag}_x\text{O}_y$ . Přesto jsou tyto vrstvy vysoce fotokatalyticky aktivní a jejich schopnost fotokatalytického rozkladu dosahuje více než poloviny hodnot fotokatalytické aktivity pro komerčně užívané fotokatalyzátory.

Během experimentů prováděných v rámci mé disertační práce se podařilo nalézt optimální depoziční podmínky pro metodu DC reaktivního magnetronového naprašování a vhodnou koncentraci Ag, které umožňují vytváření fotokatalyticky aktivních vrstev za nízkých teplot. To lze využít při povlakování tepelně citlivých substrátů, jakými jsou polymerní materiály nebo textilie.

Problematika mechanismu fotokatalytické reakce na těchto vrstvách je velmi komplikovaná a pro její objasnění bude potřeba provést řadu dalších experimentů a analýz. Jednou z možností, jak vysvětlit fotokatalytický účinek  $\text{TiO}_x$  vrstev dopovaných stříbrem, je tvorba Shottkyho bariéry při vhodné koncentraci Ag, která vzniká na mezifázovém rozhraní kontaktu kov-polovodič. Ta funguje jako elektronová past, potlačuje rekombinaci párů elektron-díra a tím podporuje fotokatalytickou aktivitu vrstev.

Velký vliv na celkové vlastnosti vrstev měla koncentrace stříbra ve vrstvě. Ovlivňovala optické, strukturní a morfologické vlastnosti, jejich chemické složení, tloušťku a v neposlední řadě i fotokatalytickou aktivitu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo v rozmezí 5 až 10 mA napájení na Ag targetu, tzn. 14 až 22 at. % obsahu Ag ve vrstvě.

Optické vlastnosti jsou opět závislé na koncentraci Ag ve vrstvě. S přibývajícím množstvím stříbra klesá transmitance vrstev, mění se jejich zabarvení a hodnota absorpční hrany se posouvá do oblasti viditelného záření.

Analýzy krystalové struktury  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev prokázaly existenci amorfni složky  $\text{TiO}_x$  s přítomností nanokrystalického Ag. Krystalizace Ag složky závisela na jeho koncentraci ve vrstvě.

Aby byla podpořena krystalizace i amorfní složky vrstvy, tedy došlo k tvorbě anatázu ve struktuře a tím byla zvýšena fotokatalytická aktivita  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstev, vybrané vrstvy byly vyžháný. Ve vrstvě sice došlo ke krystalizaci a vytvořila se struktura se směsí anatázu a rutilu, vrstvy však ztratily svou fotokatalytickou schopnost. Navíc při žhání už nelze využít výhody nízkých depozičních teplot.

Součástí fotoaktivity  $\text{TiO}_x$  vrstev je kromě schopnosti rozkladu organických materiálů i zvýšená hydrofilita, která u neaktivnějších vrstev může dosahovat až mezního stavu, tzv. superhydrofility, kde se kontaktní úhel blíží  $0^\circ$ . Na vrstvách dopovaných Ag byla proto testována také míra hydrofility resp. hydrofobity a její změna účinkem UV záření – UV indukovaná hydrofilita. Všechny vrstvy dopované Ag byly vysoce hydrofóbní a jejich kontaktní úhel se pohyboval okolo  $90^\circ$  a to i po ozáření UV. Důvodem by mohla být rozdílná povrchová energie dopovaných vrstev, oproti klasickým krystalickým vrstvám, vlivem jejich amorfního charakteru a přítomnosti Ag.

V rámci experimentů mé disertační práce byla testována také hydrofilita a fotokatalytická aktivita  $\text{TiO}_x$  vrstev deponovaných metodou PECVD. Změna hydrofility byla studována v závislosti na parametrech depozice, které mají zároveň vliv na výslednou fotokatalytickou aktivitu vrstev a rychlostní koeficient fotokatalytické degradace.

V našich experimentech byla sledována změna hydrofility účinkem UV záření. Při měření hydrofility byl zjišťován vliv jednotlivých parametrů depozice (teplota, předpětí). Byl také zaznamenán opětovný pokles hydrofility vrstev v závislosti na čase uplynulém od ozáření vrstvy UV zářením.

Vyšší nárůst hydrofility byl prokázán u vrstev deponovaných za vyšších teplot. Nejvyšších hodnot změny hydrofility bylo dosaženo u vrstev deponovaných metodou PECVD bez předpětí (na uzemněné elektrodě) dokonce i při nižších depozičních teplotách.

Byly testovány i vzorky nanášené termickou depozicí (bez využití plazmového výboje). Tyto experimenty byly prováděny z důvodu zjednodušení celé problematiky, neboť plazmatické procesy jsou poměrně komplikované. Hodnoty změny hydrofility klesají, přičemž rychlostní koeficient fotokatalytické degradace vzrůstá s depoziční teplotou.

Dosavadní výsledky ukazují, že hydrofilní vlastnosti klasických krystalických  $\text{TiO}_x$  vrstev deponovaných metodou PECVD s přítomností anatázu jsou úzce spjaté s jejich fotokatalytickou aktivitou, což je v dobrém souladu s odbornou literaturou. Naproti tomu amorfní  $\text{TiO}_x/\text{Ag}$  vrstvy nanášené DC reaktivním magnetronovým naprašováním byly vysoce hydrofóbní, spojitost mezi hydrofilitou a fotoaktivitou není v tomto případě jednoznačná. To koresponduje s výsledky experimentů a analýz disertační práce.

## 7 Závěr

- Nejlepší fotokatalytickou aktivitu mají vrstvy  $\text{TiO}_x$  dopované stříbrem. Její hodnoty byly srovnatelné s běžně používanými komerčními fotokatalyzátory. Naopak vrstvy dopované mědí a zlatem nebyly fotokatalyticky aktivní.
- Byl prokázán vliv koncentrace ušlechtilého kovu na optické vlastnosti vrstev.
- Analýza chemického složení naznačuje gradientní prvkové složení a jejich koncentrace se mění s hloubkou. Kromě prvků Ag, Ti a O bylo ve vrstvě zjištěno i malé množství H, cca 6 at. %. Koncentrace Ag ve vrstvě se pohybovala v rozmezí od 10 do 30 at. % s tím, jak se měnila velikost proudu protékajícím Ag targetem.
- Krystalová struktura vrstev se skládá z amorfního  $\text{TiO}_x$  s přítomností nanokrystalického Ag. Stříbro se vrstvě nachází ve formě oxidů nebo čisté Ag s kubickou krystalickou mřížkou.
- Tepelná úprava vrstev podpořila jejich krystalizaci, ale vyžíhané vrstvy nebyly fotokatalyticky aktivní.
- Byl nalezen optimální obsah Ag pro získání fotokatalyticky aktivních vrstev. Nejvyšší fotokatalytická aktivita byla zaznamenána pro vrstvy s obsahem Ag od 14 do 22 at. %. To odpovídá hodnotám od 5 do 10 mA napájení na Ag targetu.
- Nejvíce hydrofilní se jevily vrstvy deponované při vyšších teplotách. Byla prokázána souvislost mezi hydrofilitou krystalických  $\text{TiO}_x$  vrstev deponovaných metodou PECVD a jejich fotokatalytickou aktivitou. Naproti tomu dopované amorfnní vrstvy deponované PVD metodou byly hydrofobní a spojitost fotoaktivity a hydrofility nebyla prokázána.

## 8 Literatura

- [1] Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, and John T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* 1995, vol. 95, 735-758.
- [2] Fujishima, A., Hasimoto, K., Watanabe, T., *TiO<sub>2</sub> fotokatalýza, základy a aplikace*. Silikátový svaz, 2002, ISBN 80-903113-3-4.
- [3] Lu, G.; Linsebigler, A.; Yates, J. T., Jr, *J. Phys. Chem.* 1995, vol. 102, s. 4657.
- [4] Diebold, U., *Surface Science Reports*, 2003, vol. 48, 53-229.
- [5] T. M. R. Viseu et al., *Thin Solid Films*, 2001, vol. 401, 216-224
- [6] P. Sudhagar et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2007, vol. 254, 1919-1928
- [7] Sreemany M. et al., *Materials Chemistry and physics*, 2004, vol. 83, 169-177
- [8] Peterka F., *Nanopin – dosažené výsledky a možnosti jejich využití*, Nanomateriály a fotokatalýza – 1. seminář výzkumného centra NANOPIN, Třešť u Jihlavy, 9. – 11. 5. 2007
- [9] Subedi D., P., *Surface Modification of Polymers by Low Temperature Plasmas*, Disertační práce, Masarykova univerzita Brno, 2002
- [10] Carp O. et al., *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, vol. 32, 33-177
- [11] Herrmann, J. M., *Topics Catal.*, 2005, vol. 34, s. 49-65.
- [12] Ruby D. S., Fleddermann C. B., Roy M., Narayanan S., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1997, vol. 48, 255-260
- [13] Westphalen M. et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, vol. 61, 97-105
- [14] Yamashita H. et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2003, vol. 206, 889-892
- [15] Masazaku Anpo, Masato Takeuchi, *Journal of Catalysis*, 2003, vol. 216, 505-516
- [16] Barnes M. C. et al., *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 190, 321-330
- [17] Musil J., Heřman J., Šícha J., *J. Vac. Sci. Technol.*, 2006, vol. 24, 521-528
- [18] Exnar, P., *Metoda sol gel*, vydavatel TUL, 2006, Liberec, ISBN 80-7372-063-9
- [19] Baroch P., Misul J., Vlček J., Nam K. H., Han J. G., *Surface and Coatings*, 2005, vol. 193, 107-111
- [20] Bartková H., *Příprava, charakterizace a využití speciálních forem oxidu titaničitého*, Disertační práce, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2008
- [21] online URL

[http://home.zcu.cz/~crowley/BC/Bc%20-%20materialy/diplomky/Meissner\\_Michal -  
Reaktivni\\_magnetronove\\_nanoseni\\_fotoaktivnich\\_vrstev\\_TiO2\\_a\\_jejich\\_vlastnost.pdf](http://home.zcu.cz/~crowley/BC/Bc%20-%20materialy/diplomky/Meissner_Michal_-_Reaktivni_magnetronove_nanoseni_fotoaktivnich_vrstev_TiO2_a_jejich_vlastnost.pdf)>,  
[citováno 2008-11-18]

- [22] Zhang W. et al., *Catalysis Today*, 2004, vol. 93-95, 589-594
- [23] Xin B. et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2008, vol. 254, 2569-2574
- [24] Yoon J.-W. et al., *Scripta mater.*, 2001, vol. 44, 1865–1868
- [25] Armelao L. et al., *Coordination Chem. Rev.*, 2006, vol. 250, 1294–1314
- [26] Sasaki T., *NanoStructured Materials*, 1997, vol. 8, 1077–1083
- [27] Jung J. M. et al., *Vacuum*, 2008, vol. 82, 827–832
- [28] Zhang W. et al., *Chem. Phys. Letters*, 2003, vol. 373, 333–337
- [29] Wong M-S. et al., *Thin Solid Films*, 2006, vol. 464, 244–249
- [30] Hájková P., *Fotokatalytické účinky TiO<sub>2</sub> vrstev připravovaných plazmochemickou depozicí z plynné fáze (PECVD)*, Disertační práce, Technická univerzita v Liberci, 2007
- [31] Kavan L., *Advances in Science Technology*, 2006, vol. 51, 20
- [32] O'Regan B., Gratzel M., *Nature*, 1991, vol. 353, 737
- [33] Gratzel M., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1999, vol. 4, 314
- [34] Halliday D., Resnick R., Walker J.: *Fyzika*, 2003, VUTIUM, ISBN 80–214-1868–0
- [35] Skoog, D. A. *Principles of Instrumental Analysis*; Saunders College Pub., New York, 1971, p 228
- [36] Peters, K., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1987, vol. 38, s. 253
- [37] Nosaka, Y., Fox, M. A., *J. Phys. Chem.* 1988, vol. 92, s. 1893
- [38] Gust D., Moore T. A., *Science*, 1989, vol. 244, 35
- [39] Zhou X.-L., Zhu X. -Y., White J., *Surf. Sci. Rep.*, 1991, vol. 13, 73
- [40] Lewis N. S., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1991, vol. 42, 543
- [41] Aubry E., Etude des relations entre les propriétés physicochimiques et photocatalytiques de revêtements nanostructurés de dioxyde de titane synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, Disertační práce, Ecole de Mines de Nancy, Francie
- [42] Watson S. S., Beydoun D, Scott J. A., Amal R., *Chem Eng J*, 2003, vol. 95, 213
- [43] Saadoun L, Ayllon J. A., Jimenez-Becerril J, Peral J, Domenech X., Rodriguez-Clemente R., *Appl. Catal. B. Environ.*, 1999, vol. 21, 269
- [44] Anpo M., Shima T., Kodama S., Kubokawa Y., *J. Phys. Chem.*, 1987, vol. 91, 4305
- [45] Wang K. H., Hsieh Y. H., Wu C. H., Chang C. Y., *Chemosphere*, 2000, vol. 40, 389

- [46] Chen Y., Wang K., Lou L., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 2004, vol. 163, 281
- [47] Xiaohong W., Zhaohua J., Huiling L., Shigang X., Xinguo H., *Thin Solid Films* 2003, vol. 441, 130
- [48] Bahnemann D. W., Kholuiskaya S. N., Dillert R., Kulak A. I., Kokorin A. I., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, vol. 36, 161
- [49] Zhang Z. B., Wang C. C., Zakaria R., Ying J. Y., *J. Phys. Chem.*, 1998, vol. 102, 10871
- [50] Ohtani B., Ogawa Y., Nishimoto S. I., *J. Phys. Chem. B* 1997, vol. 101, 3746
- [51] van Grieken R., Aguado J., Lopez-Munoz M. J., Maragan J., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 2002, vol. 148, 315
- [52] Gerischer H., *Electrochim Acta*, 1995, vol. 40, 1277
- [53] Ch. He, X. Li, Y. Xiong, X. Zhu, S. Liu, *Chemosphere*, 2005, vol. 58, 381–389
- [54] B. Xin, Z. Ren, H. Hu, X. Zhang, Ch. Dong, K. Shi, L. Jing, H. Fu, *Applied Surface Science*, 2005, vol. 252, 2050–2055
- [55] J.-B. Han, D. -J. Chen, S. Ding, H.-J. Zhou, Y. -B. Han, G. -G. Xiong, Q. -Q. Wang, *Journal of Applied Physics*, 2006, vol. 99, 23526
- [56] S. Sen, S. Mahanty, S. Roy, O. Heintz, S. Bourgeois, D. Chaumont, *Thin Solid Films*, 2005, vol. 474, 245–249
- [57] Gerischer, H., *Photocatalytic Treatment of Water and Air*. Ollis, D. F., Al-Ekabi, H., Eds., Elsevier: Amsterdam, 1993
- [58] Baka, T., at el., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol. 64, s. 1089–1095
- [59] Bak, T., at el., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol. 64, s. 1043–1056
- [60] Bak, T., at el., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol. 64, s. 1057–1067
- [61] Bak, T., at el., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol. 64, s. 1069–1087
- [62] [online] URL <<http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/93677-schottkyho-bariera>> [citováno 2008–13-04]
- [63] [online] URL <[http://home.zcu.cz/~hosekm/Skripta%20-%20Radek/Elektronicke\\_soucastky.pdf](http://home.zcu.cz/~hosekm/Skripta%20-%20Radek/Elektronicke_soucastky.pdf)> [citováno 2008–13-04]
- [64] Ch. Chány, Ch. -K. Lin, Ch. -Ch. Chan, Ch. -Sh. Hsu, Ch. -Y. Chen, *Thin Solid Films*, 2006, vol. 494, 274–278
- [65] Ch. he, Y. Yu, X. Hu, A. Lačnot, *Applied Surface Science*, 2002, vol. 200, 239–247
- [66] I. M. Arabatzis, T. S. Terziopulos, M. C. Bernard, D. Labou, S. G. Neophytides, P. Falaras, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, vol. 42, 87–201
- [67] S. Castillo, T. Polez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, vol. 15, 203



- [68] J. Matsuoka, R. Naruse, H Nasu, K. Kamila, *J. NonCryst. Solids*, 1997, vol. 218,151
- [69] Kaneko M., Takayama K., Pandey S. S., Takashima W., Endo T., Rikukawa M. et al., *Synth. Met.*, 2001, vol. 121, 1537
- [70] Tennakone K., Kumara G. R. R. A., Kumarasinghe A. R., Wijayantha K. G. U., Sirimanne P. M., *Semicond. Sci. Technol.*, 1995, vol. 10, 1689
- [71] Salafsky J. S., *Solid-State Electronics*, 2001, vol. 45, 53
- [72] Breeze A. J., Schlesinger Z., Carter S. A., *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64, 12525.
- [73] Arango A. C., Carter S. A., Brock P. J., *Appl. Phys. Lett.*, 1999, vol. 74,1698
- [74] Gebeyehu D., Brabec C. J., Padinger F., Fromherz T., Spiekermann S., Vlachopoulos N., et al., *Synth. Met.*, 2001, vol. 121, 1549
- [75] Gratzel M., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1999, vol. 4, 314
- [76] Nelson J., *Curr. Opin Solid State Mater. Sci.*, 2002, vol. 6, 87
- [77] Bally. A, *Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films*, Disertační práce, Ecole polytechnique federale de Lausanne, Francie, 1999
- [78] [online] URL <[http://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid\\_titani%C4%8Dit%C3%BD](http://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_titani%C4%8Dit%C3%BD)> [citováno 2008–13-04]
- [79] Vacková, T., *Depozice tenkých vrstev TiOx metodou PECVD*, Liberec 2004, Diplomová práce TU v Liberci, vedoucí diplomové práce Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
- [80] Springer S., *Free carriers in nanocrystalline titanium dioxide thin films*, Disertační práce, Ecole polytechnique federale de Lausanne, Francie, 2004
- [81] mmm
- [82] [online] URL <<http://webmineral.com/data/Anatase.shtml>> [citováno 2008–13-04]
- [83] [online] URL <<http://webmineral.com/data/Rutile.shtml>> [citováno 2008–13-04]
- [84] [online] URL <<http://webmineral.com/data/Brookite.shtml>> [citováno 2008–13-04]
- [85] Mužíčková K., *Hydrofilita a povrchová energie tenkých vrstev*, Diplomová práce, Technická univerzita v Liberci, 2007
- [86] Horáková M., *Studium fotokatalytických vrstev na bázi oxidů titanu*, Diplomová práce TU v Liberci, 2005
- [87] [online] URL [http://www2.zf.jcu.cz/public/departments/kpu/vyuka/pu/skripta\\_geologie/web\\_cviceni/ls/cvic-06\\_ls.pdf](http://www2.zf.jcu.cz/public/departments/kpu/vyuka/pu/skripta_geologie/web_cviceni/ls/cvic-06_ls.pdf) [citováno 2008-17-08]
- [88] Skupina jaderných analytických metod, *Informační bulletin*, Ústav jaderné fyziky AV ČR, 2006

- [89] [online] URL <<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/rem>> [citováno 2008–15-11]
- [90] [online] URL <<http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/3.0.html>> [citováno 2008–15-11]
- [91] [online] URL  
<[http://cs.wikipedia.org/wiki/Ultrafialovo-viditeln%C3%A1\\_spektroskopie](http://cs.wikipedia.org/wiki/Ultrafialovo-viditeln%C3%A1_spektroskopie)> [citováno 2008-11-12]
- [92] [online] URL  
<<http://portal.lf1.cuni.cz/clanek-820-opticke-metody-pouzivane-v-biochemii>> [citováno 2008-11-12]
- [93] Musil, J., Ondok, V., Effect of hydrogen on sputtering discharge and properties of TiO<sub>2</sub> films, [CD-ROM], *ICPIG 2007 Proceedings*, 28th ICPIG, July 15–20, 2007, Prague, Czech Republic, July 2007, s. 675–678, ISBN 978–80-87026–01-4.
- [94] Šícha, J., Musil, J., Decomposition of organic dyes with sputtered TiO<sub>2</sub> photocatalytic films, [CD-ROM], *ICPIG 2007 Proceedings*, 28th ICPIG, July 15–20, 2007, Prague, Czech Republic, July 2007, s. 671–674, ISBN 978–80-87026–01-4.
- [95] Ryu S. W., Kim E. J., Ko S. K., Hahn S. H., *Materials Letters*, 2004, vol. 58, 582–587
- [96] Watanabe T. et al., *Thin Solid Films*, 1999, vol. 351, 260–263
- [97] Tien-Syh Yang et al., *Surface Science*, 2004, vol. 548, 75-82
- [98] Nakamura M. et al., *Surface Science*, 2002, vol. 507-510, 778-782
- [99] Sirghi L., Hatanaka Y., *Surface Science*, 2003, vol. 530, L323-L327

## 9 Publikační činnost

### 9.1 Publikace v impaktovaných odborných časopisech

- [1] Kolouch, A., Hájková, P., Macková, A., Horáková, M., Houdková, J., Špatenka, P., Hucek, S., Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin Film Prepared by PE CVD at low Temperature. *Plasma Process. Polym.* **2007**, 4, 350–355, ISSN 1612–8850

Impact factor : 2,846

- [2] M. Horáková, A. Kolouch, P. Špatenka, Hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition, *Czechoslovak Journal of Physics*, Vol 56. s. 1290–1296 ISSN 0011–4626

Impact factor : 0,36

### 9.2 Ostatní publikace

- [1] Horáková, M., Kolouch, A., Mužíčková, K., Grégr, J., Hájková, P., Špatenka, P., Charakteristika tenkých vrstev na bázi TiO<sub>2</sub> deponovaných metodou PECVD pomocí disperzní a polární složky povrchové energie. V *Nanomateriály a Fotokatalýza – sborník*, květen 2007, ISBN 978–80-7080–005-8.
- [2] Horáková, M., Kolouch, A., Mužíčková, K., Grégr, J., Hájková, P., Hedánek, O., Špatenka, P., Píchal, J., TiO<sub>2</sub> thin films characterization by the polar and dispersion components of the surface free energy, *ICPIG 2007 Proceedings*, 724–726, July 2007, ISBN 978–80-87026–01-4.
- [3] Horáková, M., Kolouch, A. Mužíčková, K., Grégr, J., Hájková, P., Hedánek, O., Špatenka, P., Charakterization of the TiO<sub>2</sub> thin films by the polar and dispersion components of the surface free energy, Book of abstrakts, *International Student Conference of Department of Material Science*, October 2007, s. 33, ISBN 7372-80-7372-255-5.
- [4] Horáková, M., Kolouch, A. Mužíčková, K., Grégr, J., Hájková, P., Hedánek, O., Špatenka, P., Charakterization of the TiO<sub>2</sub> thin films by the polar and dispersion components of the surface free energy, [CD-ROM] – full texts, *International Student Conference of Department of Material Science*, October 2007, ISBN 978-80-7372-256-2.

- [5] Horáková, M., Kolouch, A. Mužíčková, K., Grégr, J., Hájková, P., Hedánek, O., Špatenka, P., Surface free energy of the TiO<sub>2</sub> thin films deposited by PECVD, In *International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering*, Book of abstracts, Liberec – Hejnice 2007, s. 29, ISBN 978–80-7372–266-1.
- [6] Horakova M., Martin N., Aubry E., Spatenka P., Kolouch A., Hajkova P., Photocatalytic Efficiency of TiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited by PECVD, PVD and Modified with Addition of Noble Metals, Programme & Abstract Book of the 23rd Symposium on Plasma Physics and Technology, CVUT Prague, Czech Republic, Červen 2008, s. 150, ISBN 978–80-01-04030-0
- [7] Horakova M., Martin N., Aubry E., Spatenka P., Kolouch A., Hajkova P., Surface Modification of the TiO<sub>2</sub> thin Films by Metal Nanoparticles, In 11. International Conference on Plasma Surface Engineering – Abstracts, Garmish-Partenkirchen: EFDS, Germany, Zář 2008, p. 335
- [8] Horakova M., Martin N., Aubry E., Spatenka P., Kolouch A., Hajkova P., Effect of the metal addition in cosputtered TiO<sub>x</sub> thin films, In *International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering*, Book of abstracts, Liberec – Hejnice říjen 2008, s. 50, ISBN 978–80-7372–398-9
- [9] M. Horáková, A. Kolouch, P. Špatenka, UV induced hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> thin films, In *Vacuum and Plasma Surface Engineering – Book of abstract*, Liberec: Technická univerzita v Liberci, October 2006, p. 24, ISBN 80–7372-129–5
- [10] Hájková, P., Kolouch, A., Macková, A., Horáková, M., Houdková, J., Špatenka, P., Horská, I., Hucek, S., Photocatalytic efficiency of titanium oxide films deposited by PECVD technique. In *International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering – Book of abstract*, Liberec: Technical University of Liberec, 2006, s. 22, ISBN 80–7372-129–5
- [11] Kolouch A., Hájková P., Horáková M., Špatenka P., Macková A., Příprava vrstev oxidu titanu metodou PECVD. V *Nanomateriály a Fotokatalýza – sborník*, květen 2007, ISBN 978–80-7080–005-8.
- [12] Špatenka, P., Kolouch, A., Hladík, J., Hájková, P., Cerman, J., Sedláková, L., Horáková, M., Vacková, T., Plasma chemistry group at TU in Liberec In *International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering – Book of abstract*, Liberec: Technická univerzita v Liberci, October 2006, s. 60, ISBN 80–7372-129–5.

- [13] Kolouch, A., Millerová, J., Macková, A., Hájková, P., Špatenka, P., Horáková, M., Cerman, J., Study of photocatalytic efficiency of titanium oxide coatings deposited by PECVD technique In 10. International Conference on Plasma Surface Engineering – Abstracts, Garmish-Partenkirchen: EFDS, Germany, September 2006, s. 334.
- [14] Kolouch, A., Horáková, M., Hájková, P., Heyduková, E., Exnar, P., Špatenka, P., Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and photoelectric properties of TiO<sub>2</sub> thin films. *Problems of Atomic Science and Technology - Series: Plasma Physics*, November 2006, s 198-200, ISSN 1562-6016.
- [15] Kolouch, A., Hájková, P., Horáková, M., Špatenka, P., Hucek, S., Zemek, J., Photoconductivity of TiO<sub>2</sub> films deposited by PECVD, *In 11-th International Conference and School on Plasma Physics and Controlled Fusion*, September 11-16, 2006, Alushta (Crimea), Ukraine, s. 159.
- [16] Sedláková, L., Horáková, M., Hájková, P., Kolouch, A., Karásek, J., Špatenka, P., Photocatalytic properties of titanium oxide-based films deposited by PECVD. In *Abstract Book of International Conference 4th Nanodiamond and Related materials jointly with 6th Diamond and Related Films*. Lodz : Technical University of Lodz, 2005. Poster 46, s. 140, ISBN 83–917309-5–6.
- [17] Sedláková L., Horáková M., Špatenka P., Deposition of TiO<sub>2</sub> based layers on porous substrate by PECVD, book of abstract, *International conference Vacuum and plasma surface engeneering*, 2007, pp 56, ISBN 978–80-7372–266-1
- [18] J. Cerman, P. Špatenka, M. Horáková, SiO<sub>x</sub> thin films as a scratch – resistant coating on polycarbonate, Mezinárodní studentská konference konference, Book of abstracts, Liberec říjen 2008, s. 50, ISBN 978–80-7372–393-4
- [19] Hajkova P., Spatenka P., Exnar P., Krumeich J., Kolouch A., Horska I., Koci P., Horakova M., Antibacterial effect of metal modified TiO<sub>2</sub>/PECVD films, Programme & Abstract Book of the 23rd Symposium on Plasma Physics and Technology, CVUT Prague, Czech Republic, Červen 2008, s. 129, ISBN 978–80-01–04030-0
- [20] Hájková P., Špatenka P., Exnar P., Krumeich J., Kolouch A., Horská I., Horáková M.: The influence of surface treatment on photocatalytic activity of PE CVD TiO<sub>2</sub> thin films, In *11. International Conference on Plasma Surface Engineering – Abstracts*, Garmish-Partenkirchen: EFDS, Germany, Zář 2008, p. 339

- [21] Hájková P., Špatenka P., Exnar P., Krumeich J., Kolouch A., Matoušek J., Horáková M., Photocatalytic activity of metal modified TiO<sub>2</sub> films, In International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering, Book of abstracts, Liberec – Hejnice, říjen 2008, s. 49, ISBN 978-80-7372-398-9

## 10 Granty

Pro rok 2007 byl přiznán projekt G1 2522/2007 Fondu rozvoje vysokých škol **Studium fotokatalytických vlastností TiO<sub>2</sub> vrstev nanášených na porézní substráty metodou plazmochemické depozice z plynné fáze**

Řešitel: Ing. Marta Horáková

Spoluřešitelé: Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc., Ing. Lenka Volfová

Úspěšně obhájen dne 6. 2. 2008

## 11 Prezentace na konferencích

- [1] Sedláková L., Horáková M., Hájková P., Kolouch A., Karásek J., Špatenka P., Photocatalytic properties of titanium dioxide – based films deposited by PECVD. In Abstract Book of International Conference 4th Nanodiamond and Related Materials jointly with 6th Diamond and Related Films. Lodz: Technical university of Lodz 2005 – poster 46
- [2] Kolouch A., Hájková P., Macková A., Horáková M., Houdková J., Špatenka P., Hucek S., Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin film prepared by PECVD at low temperature. Tenth International Conference on Plasma Surface Engineering PSE 2006, Garmish-Partenkirchen, Germany – poster
- [3] Kolouch A., Hájková P., Macková A., Horáková M., Houdková J., Špatenka P., Horská L., Hucek S., Photocatalytic efficiency of titanium oxide films deposited by PECVD technique, Vacuum and Plasma Surface Engineering, International Conference, 26th-27th October, 2006, Hejnice – Liberec, Czech Republic – poster
- [4] M. Horáková, A. Kolouch, P. Špatenka, UV induced hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> thin films, Vacuum and Plasma Surface Engineering, International Conference, 26th-27th October, 2006, Hejnice – Liberec, Czech Republic – poster
- [5] M. Horáková, A. Kolouch, K. Mužíčková, J. Grégr, P. Hájková, O. Hedánek, P. Špatenka, Surface free energy of the TiO<sub>2</sub> thin films deposited by PECVD, Vacuum and Plasma Surface Engineering, International Conference, 24th-26th October, 2007, Hejnice – Liberec, Czech Republic – poster
- [6] M. Horáková, A. Kolouch, K. Mužíčková, J. Grégr, P. Hájková, O. Hedánek, P. Špatenka, J. Píchal, TiO<sub>2</sub> thin films characterization by the polar and dispersion components of the surface free energy, 28<sup>th</sup> ICPIG, 15-20.7.2007, Prague, Czech Republic – poster
- [7] Horáková M., Kolouch A., Mužíčková K., Grégr J., Hájková P., Hedánek O., Špatenka P., Characterisation of the TiO<sub>2</sub> thin films by polar and dispersive components of the surface free energy, International Students Conference of Department of Material Science, Technická univerzita v Liberci, 9th October 2007 – přednáška
- [8] Horakova M., Martin N., Aubry E., Spatenka P., Kolouch A., Hajkova P., Effect of the metal addition in cosputtered TiO<sub>x</sub> thin films, In International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering, Liberec – Hejnice říjen 2008, poster



- [9] Horakova M., Martin N., Aubry E., Spatenka P., Kolouch A., Hajkova P., Surface Modification of the TiO<sub>2</sub> thin Films by Metal Nanoparticles, In 11. International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmish-Partenkirchen: EFDS, Germany, Zář 2008, poster